



Pro gradu -avhandling
Fysik

EN RÖNTGENSTUDIE AV KOLLOIDAL BENTONIT

Mathias Westenius

01.09.2014

Handledare: Fil. mag. Jussi-Petteri Suuronen

Granskare: Prof. Kai Nordlund
Fil. dr. Heikki Suhonen

HELSINGFORS UNIVERSITET
INSTITUTIONEN FÖR FYSIK

PB 64 (Gustaf Hällströms gata 2)
00014 Helsingfors Universitet



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution– Department	
Matematisht-naturvetenskapliga fakulteten		Institutionen för fysik	
Tekijä/Författare – Author			
Mathias Westenius			
Työn nimi / Arbetets titel – Title			
En röntgenstudie av kolloidal bentonit			
Oppiaine /Läroämne – Subject			
Fysik			
Työn laji/Arbetets art – Level	Aika/Datum – Month and year	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages	
Pro gradu-avhandling	September 2014	70 s.	
Tiivistelmä/Referat – Abstract			
<p>Kärnkraftsproducenterna TVO och Fortum har beslutit att deponera kärnavfall i berggrunden i Olkiluoto. Kärnavfallet kommer att placeras i kopparkanistrar, vilka omringas av en buffert bestående av leran bentonit. Buffertens uppgifter är extremt viktiga för slutförvaringens säkerhet, då bufferten skall skydda kanistrarna från externa kontaminanter och seismiska rörelser samt hindra transporten av radioaktivt material.</p> <p>Bentonitens viktigaste komponent är lermineralen montmorillonit. Montmorillonit består av skivor vilka är en nm tjocka och flera hundratal nm breda. Dessa skivor bildar olika strukturer. I detta arbete studerades montmorillonitpartiklarnas former, samt deras andelar, i kolloidala lösningar. Som lösningsämnen användes olika natrium- och kalciumlösningar, vilka motsvarar möjliga omständigheter i berggrunden i Olkiluoto.</p> <p>Lösningarna studerades med lågvinkelröntgenspridning (SAXS) samt med anpassningar av en teoretisk modell utvecklad av Pizzey et al (2009). Med hjälp av dessa kunde partikelstorlekarna, samt andelarna av de olika partiklarna, bestämmas för varje lösning.</p> <p>I alla lösningar påträffades enskilda bentonitskivor samt bentonitskivor i staplar, d.v.s. varierande lager av bentonit och lösning. Stapelstorlekarna, samt deras andelar, berodde på lösningen. I kalciumlösningarna bildades stora, kompakta staplar. Avståndet mellan skivorna var i dessa c. 1 nm och staplarna kunde bestå av över 10 skivor. Andelen av dessa staplar ökade klart med kalciumkoncentrationen. I natriumlösningarna uppstod staplar bestående endast av två skivor. Avståndet mellan skivorna varierade mellan 6-10 nm beroende på natriumkoncentrationen. I blandningar av både kalcium- och natriumlösningar dominerades växelverkan mellan skivorna av kalciumjonerna, d.v.s. stapelstrukturerna bestod till största delen av den kompaktare strukturen.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
Bentonit, montmorillonit, SAXS, kolloid			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Innehåll

1	Inledning	1
2	Bentonit	2
2.1	Montmorillonit	2
2.2	Nanostruktur	4
2.3	Bentonit som kolloid	4
3	Teori	7
3.1	Elektromagnetisk strålning	7
3.2	Elastisk spridning	8
3.3	Diffraction	11
3.4	Låginkelspridning	15
3.5	Teoretisk modell för spridning från skivor och staplar	18
4	Metoder	22
4.1	Utrustning	23
4.2	Behandling av mättningsdata	25
4.3	Anpassning av den teoretiska modellen till mättningsdatan	30
5	Material	36
5.1	Diffraction	36
5.2	Låginkelspridning	36
6	Resultat	39
6.1	Diffraction	39
6.2	Låginkelspridning - första provsamlingen	41
6.3	Låginkelspridning - andra provsamlingen	43
6.4	Låginkelspridning - andra provsamlingen - gällande anpassningarna . . .	53
6.5	Diskussion	65
7	Sammanfattning	66
	Referenser	67

1 Inledning

Den ökande mängden kärnavfall i världen är ett stort problem. I bl.a. Finland, Sverige och USA är slutförvaring av kärnavfall i urberget en av de mest sannolika lösningarna [1, 2]. I Finland är slutförvaringen längst utvecklad, och flera av de material som kommer att användas har redan valts.

Kärnavfall kommer att placeras i kopparkanistrar omringade av en skyddande buffert [1, 3]. Kraven på bufferten är enorma då den måste hålla omgivningen av kopparkapseln säker i hundratusentals år. Dessa krav har fastställts som bl.a. [3]:

- Låg vattenledningskapacitet för att begränsa transporten genom bufferten till endast diffusion.
- Förmåga att svälla och därmed hindra mikrober från att nå kapseln samt hindra kapseln från att sjunka genom bufferten.
- Liten porstorlek så kärnavfall inte kan röra sig som kolloid¹ i fall kapseln tar skada vid t.ex. jordbävningar eller korrosion.

I Finland har Posiva Oy valt som buffertmaterial **bentonit** [3]. Bentonit är en lertyp vars förmåga att binda vatten och svälla, vid passlig mättning², gör den till en ypperlig buffert. I denna avhandling studeras erosionen av bentonit vilket sker i bufferten då [3]:

- bentonit blandas med vatten för att nå den önskade mättningen i början av deponeringen
- vatten når slutförvaringsrummet efter en istid

För att förstå erosionen studerades bentonit i lösningar med olika joner och jonstyrkor. I dessa lösningar bryts bentoniten upp i finfördelade nanopartiklar, vilka bildar tre olika lager: suspension, ett gelliknande lager³ och ett genomskinligt lager [2]. Sammansättningen av dessa lager studerades med röntgenlåginkelspridning (eng. small-angle X-ray scattering, SAXS) som kompletterades med anpassningen av en teoretisk modell.

¹Lösning med finfördelade partiklar som är mindre än 10 μm .

²Blandning av bentonit och vatten vars densitet är 1950-2050 kg/m^3 [3].

³Kallas för gelliknande endast p.g.a. sitt utseende.

2 Bentonit

Bentonit bildas naturligt genom sedimentation av vulkanisk aska i sjöar, träsk, laguner och grunda havsområden [4, kapitel 7.2.2]. Bruten bentonit krossas och torkas varefter olika produkter framställs. De största producenterna av bentonit är USA, Kina och Grekland. Namnet bentonit kommer från ett bentonitfynd i Wyoming, USA [3].

Bentonit består till största delen av lermineralen montmorillonit (70-85 viktprocent). Den resterande delen består av olika sidomineraler vars typ och andel varierar beroende på var och hur bentoniten bildats. Typiska sidomineraler är kvarts, fältspat och silikatmineraler. I tabell 2.1 finns kompositionen av två olika bentonittyper.

Mineral	Wyoming, USA Mineralhalt (%)	Milos, Grekland Mineralhalt (%)
Montmorillonit och andra smektit	88,5	77,5
Kvarts	4,0	2,5
Plagioklas	4,2	3,0
Kalcit	0,5	3,0
Rutil	0,7	0,4
Klorit	0	0,9
K-fältspat	1,5	0
Pyrit	0,4	1,6

Tabell 2.1: De viktigaste mineralerna i två olika bentonittyper [5].

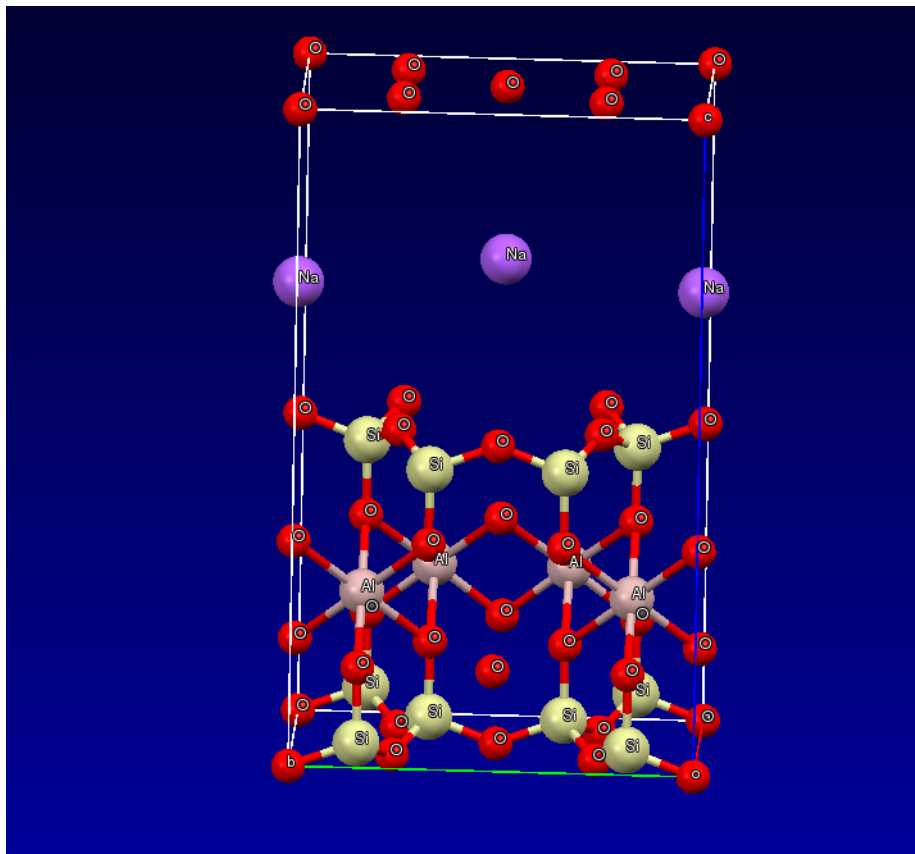
2.1 Montmorillonit

Montmorillonit är ett silikatmineral som tillhör smektitgruppen [3]. Det är just montmorillonit som ger bentonit dess eftertraktade egenskaper som buffert, specifikt egenskapen att binda vatten och svälla. Montmorillonit har också en mycket hög förmåga att byta katjoner (eng. CEC = cation exchange capacity) med sin omgivning. Det är fullt möjligt att ändra på typen av katjoner i montmorillonit och man talar ofta om t.ex. natrium- och kalciummontmorillonit.

2.1.1 Kristallstruktur

Grundenheten i montmorillonit är en kisel-syre tetraeder, d.v.s. en kiselatom, Si^{4+} , omringad av fyra syreatomer, O^{2-} , i tetraedrisk konfiguration [3, 4]. Dessa tetraedrar delar syreatomer med varandra och bildar ett tvådimensionellt plan, se figur 2.1. Två av dessa nät kan komma nära varandra då de olika planens omättade syreatomer pekar mot varandra men ändå inte är direkt bredvid varandra. Mellan näten placerar sig aluminiumatomer, Al^{3+} , som är bundna till två hydroxylgrupper, OH^- . Aluminiumatomerna bildar tillsammans med hydroxylgrupperna och fyra syreatomer från planen en oktaederstruktur. Denna oktaederstruktur binder kiselplanen till varandra och det bildas en

s.k. montmorillonitskiva vilken är c. 1 nm tjock. Skivans horisontella storlek är betydligt större; skivor kan vara hundratals nanometer breda.



Figur 2.1: Enhetscell för montmorillonit med positioner från den teoretiska modellen i Olin et al. [3]. Mellan skivorna är natriumatomer. Bilden är från programmet Mercury (Cambridge Crystallographic Data Centre).

Då montmorillonit bildas ersätter magnesiumatomer en del av aluminiumatomerna [2, 3, 4] vilket leder till en negativ ytladdning⁴ för skivorna. Katjoner i omgivningen, vanligen Na^+ eller Ca^{2+} , attraheras till skivorna och avskärmar (eng. screening) de negativt laddade ytorna och gör att montmorillonitskivorna "binder" sig till varandra i staplar. Mellan skivorna blir ett lager av vattenmolekyler och katjoner vars tjocklek beror på koncentrationerna av vatten, montmorillonit och katjoner. Tjockleken kan variera mellan totalt kollapsad och tiotals ångström. Det är vanligt att vattenlagren har karakteristiska tjocklekar då vattenmolekylerna i dessa formar kompletta lager. Ett lager vattenmolekyler motsvarar tjockleken c. 2,5 Å, 2 lager motsvarar c. 5 Å o.s.v. [2, 3, 7, 8, 9, 10].

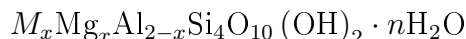
Montmorillonit har en monoklinisk enhetscell p.g.a. vinkeln mellan kiselplanen i skivorna (dock rätvinklig cell i figur 2.1). Dimensionerna för den teoretiska enhetscellen för en

⁴ $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Teoretiskt värde för ytladdningen är 0,119 C/m²[6].

skiva är $a = 5,17 \text{ Å}$, $b = 8,94 \text{ Å}$ och $c = 9,95 \text{ Å}$ och vinkeln $\beta = 99,54^\circ$ [11]. I staplar varierar c beroende på tjockleken av vattenlagret mellan skivorna.

2.1.2 Kemisk formel

Den allmänna kemiska formeln för montmorillonit är [3]:



där M representerar typen av katjoner mellan skivor. x anger mängden magnesium som har ersatt aluminium och därmed också mängden katjoner mellan skivor. Ett typiskt värde är $x \approx 0,33$. I torr montmorillonit är vattenhalten c. 8-10 vikt-% ($n \approx 2$) [3], vilket motsvarar ett lager av vattenmolekyler mellan montmorillonitskivorna [12].

2.2 Nanostruktur

Torr bentonit består av montmorillonitstaplar som är tiotals nanometer höga och hundratala nanometer breda [3]. Dessa staplar bildar tillsammans en porös struktur, vars porer vanligen fylls med vatten. Vid rumstemperatur finns det i bentonit totalt 10-15 viktprocent vatten. Sidomineralerna i bentonit är flera storleksordningar större än staplarna och är vanligen slumpmässigt blandade i strukturen.

Montmorillonitskivorna i staplar är vanligen slumpmässigt roterade längs stapeln (eng. turbostratic) [4, 9, 13]. Tjockleken av vattenlagren mellan montmorillonitskivorna är inte konstant utan varierar beroende på lösningen. Andra lermineraler med liknande skivstruktur kan även blanda sig in i staplarna i olika konfigurationer (eng. interstratification).

2.3 Bentonit som kolloid

Då bentonit blandas med vatten söker sig vattnet till porerna och vattenlagren i staplarna [2, 3, 7]. Dessa utrymmen växer då och bentoniten sväller makroskopiskt. Om bentoniten får svälla fritt, kommer staplarna vid en viss vattenhalt att brytas loss från den gemensamma strukturen och bentoniten övergår till kolloid. Vattenhalten som behövs för detta beror på katjonerna i bentoniten/vattnet men vanligen krävs det mer än 80 vikt-% vatten [5, 14].

2.3.1 Krafter i lösningar

DLVO-teorin⁵ är den mest använda teorin för att behandla kolloider. Teorin beskriver växelverkan mellan lika laddade ytor i lösningar genom att ta i beaktande elektrostatiska

⁵Namnet efter vetenskapsmännen Derjaguin, Landau, Verwey och Overbeek.

och van der Waals krafter. Här följer en kort, kvalitativ beskrivning av teorin [15, kapitel 14].

- De laddade ytorna attraherar katjoner i lösningen och det bildas vid ytan ett så kallat dubbelskikt [15]. Skiktets storlek och koncentration beror på ytladdningens storlek och katjonkoncentrationen i lösningen. Jonerna i skiktet avskärmar ytans laddning och försvagar den elektrostatiska repulsionen mellan ytorna.
 - Den elektrostatiska potentialen nära ytorna beskrivs av Poisson-Boltzmann ekvationen. [15]. Ekvationen gör flera förenklande antagande som t.ex. att joner är punktladdningar och att ytladdningar är jämnt utspridd över ytor. Felen från dessa antaganden är vanligen av olika tecken och tar mer eller mindre passligt ut varandra [15].
- van der Waals krafterna är alltid attraktiva och är till största delen oberoende av vätskelösningen, d.v.s. kraften antas vara konstant för ett givet avstånd [15].

Poisson-Boltzmann ekvationen gäller inte då lösningen innehåller flervärdiga joner eller vid korta distanser då andra krafter än elektrostatiska och van der Waals krafter dominerar. Ett exempel på en sådan kraft är jon-korrelationskraften (eng. ion-ion-correlation) [2, 10, 15]. Jon-korrelationskrafter uppstår p.g.a. mobila laddningar i dubbelskiktet. Rörelsen av dessa orsakar lokala fluktuationer i laddningsdensiteten vilka växelverkar, likt van der Waals krafter, med fluktuationer i andra dubbelskikt. Denna växelverkan kan vara så stark för flervärdiga joner att den överkommer den elektrostatiska repulsionen [15].

2.3.2 Montmorillonit i lösningar

Formen av montmorillonitpartiklar i lösningar påverkas av flera faktorer:

- Koncentrationen av montmorillonit
- Lösningens katjontyp och -koncentration
 - I svaga jonlösningar ($1 \text{ mM Na}^+ / 0,01 \text{ mM Ca}^+$) bryts staplarna upp och endast enskilda skivor påträffas [16].
 - I starkare lösningar hålls staplarna ihop och antalet skivor varierar mellan ett par stycken och tiotals [7, 8, 17]. Avståndet mellan skivorna varierar stort i envärdiga katjonlösningar och kan vara tiotals nanometer [8].
 - Mycket starka envärdiga jonlösningar, 1 M Na^+ , och svaga flervärdiga jonlösningar, $0,5 \text{ mM Ca}^+$, gör attraktionen mellan skivorna starkare och hindrar svällningen från att överskrida c. 10 Å [2, 7, 10]. I envärdiga lösningar orsakas detta av jonernas avskärmning av ytladdningen medan i flervärdiga lösningar är orsaken jon-korrelationskrafter.

- En tillräckligt stark katjonlösning leder till slut till sedimentation av montmorillonit [3].
- Lösningens pH
 - Kanterna av montmorillonitskivor kan vara antingen negativt eller positivt laddade beroende på lösningens pH. Vid låg pH ($< 6,5$) formas Al-OH_2^+ vid kanterna medan vid högre pH formas Al-O^- och Si-O^- . Det kan då vid passliga jonkoncentrationer uppstå ett skilt dubbelskikt vid kanterna. Skiktet kan växelverka med andra skivor och bilda strukturer via s.k. kant-sida växelverkan.
- Skivornas horisontella storlek
 - Skivorna måste vara av en viss horisontell storlek för att kunna forma staplar. Desto större skivorna är, desto större staplar formar de [7].

DLVO-teorin beskriver växelverkan i montmorillonitstaplar i envärdiga jonlösningar. Problemet uppstår som väntat då det finns flervärdiga katjoner i lösningen [10, 18]. Det har gjorts försök att inkludera strukturella effekter [19, 20] och jon-korrelations krafter [21] i DLVO-teorin. Det finns så klart andra alternativ än DLVO-teorin, som t.ex. Monte Carlo simulationer. Dessa sätter dock begränsningar på hur stora system kan behandlas [10]. Trots att krafterna mellan montmorillonitskivor är välkända kräver växelverkan mellan staplar mera forskning [2]. DLVO-teorin har lyckats förklara denna växelverkan endast för svaga Li-lösningar [6, 19, 20].

3 Teori

Röntgenstrålningen upptäcktes av Wilhelm Röntgen i Tyskland år 1895. Den första praktiska tillämpningen var baserad på absorption av röntgenstrålning och är idag känd som den vardagliga röntgenbilden. Moderna röntgenmetoder är betydligt mångsidigare och utnyttjar bl.a. elastisk och inelastisk spridning, faskontrast och energiberoende fenomen. I detta kapitel behandlas grunderna för metoderna som används i denna avhandling, d.v.s. diffraktion och lågvinkelspridning. Dessa metoder är breda områden och det som presenteras här är endast en kort översikt baserad på boken Elements of Modern X-ray Physics av Als-Nielsen och McMorrow [22].

3.1 Elektromagnetisk strålning

3.1.1 Elektromagnetisk strålning

Elektromagnetisk strålning är en vågrörelse med ett elektriskt och ett magnetiskt fält. Dessa är vinkelräta mot varandra och vågens rörelseriktning och oscillerar med strålningens frekvens. Elektromagnetisk strålning beskrivs med dess vågvektor [23]:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.1)$$

där \mathbf{k} är vågvektorn, λ är våglängden, \mathbf{p} är rörelsemängden och $\hat{\mathbf{n}}$ är en enhetsvektor i rörelseriktningen. Dessutom definierar man strålningens polarisation, d.v.s. planet i vilket det elektriska fältet oscillerar. Planet spänns upp av strålningens rörelseriktning samt polarisationsvektorn $\hat{\varepsilon}$. Elektriska fältet beskrivs då av [22]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\varepsilon} E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (3.2)$$

där \mathbf{r} är positionsvektorn, t är tiden och ω är vinkelfrekvensen. Uttrycket ovan ger alltså amplituden för vågrörelsen. I praktiken överger strålningen all sin energi, dess intensitet, vid en mätning. Energin kan skrivas som [23]:

$$I = U_E + U_B = |E|^2 = E_0^2,$$

då både det elektriska och det magnetiska fältet innehåller hälften av strålningens energi.

3.1.2 Röntgenstrålning och dess växelverkan med materia

Röntgenstrålning definieras som elektromagnetisk strålning inom energiområdet 100 eV - 100 keV ($\lambda = 10^{-10}$ - 1 nm). Inom detta område växelverkar strålningen huvudsakligen med elektroner. Dessa växelverkningar är: fotoelektrisk effekt, elastisk spridning och inelastisk spridning [24, kapitel 1]. De experimentella metoderna i denna avhandling baserar

sig endast på elastisk spridning och de andra växelverkningarna beaktas endast som korrektionstermer.

- Fotoelektrisk effekt
 - Fotonen absorberas och en elektron frigörs från en atom.
 - Tvärsnittet (σ , eng. cross-section) för växelverkan är dominerande när fotonens energi motsvarar bindningsenergin av en elektron, vilket kallas för absorptionsgräns. Annars gäller $\sigma \propto Z^4/E^3$ [22].
- Elastisk spridning/Thomsonspridning
 - Fotonen sprids från en elektron utan energiförlust.
 - Tvärsnittet för växelverkan är betydande vid låga röntgenenergier, ~ 10 keV.

Växelverkningar mellan röntgenstrålning och materia leder till att strålningen försvagas, d.v.s. attenueras, ju längre sträcka den passerar i ett medium. Denna försvagning beskrivs av Beer-Lamberts lag [22, kapitel 1.3]:

$$I(x) = I_0 e^{-\int \mu(E) dx}, \quad (3.3)$$

där $I(x)$ är intensiteten vid djupet x , I_0 är intensiteten före mediet och $\mu(E)$ är attenuationskoefficienten för mediet. National Institute of Standards and Technology (NIST) ger experimentella värden för attenuationskoefficienter för bl.a. alla grundämnen.

3.2 Elastisk spridning

3.2.1 Spridning från en elektron

Den elektromagnetiska strålningens elektriska fält antas accelerera en fri elektron till en oscillerande rörelse. En elektron är en laddad partikel och avger då i sin tur strålning av samma våglängd. För detaljer se [22, kapitel 1.2].

Den inkommande strålningens polarisation gör att den spridda strålningen har ett vinkelberoende. Detta kan uttryckas med punktprodukten av polarisationsvektorerna för den inkommande och spridda strålningen [22]:

$$\frac{E_{rad}(R,t)}{E_{in}} = -r_0 \frac{e^{ikR}}{R} |\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'|, \quad (3.4)$$

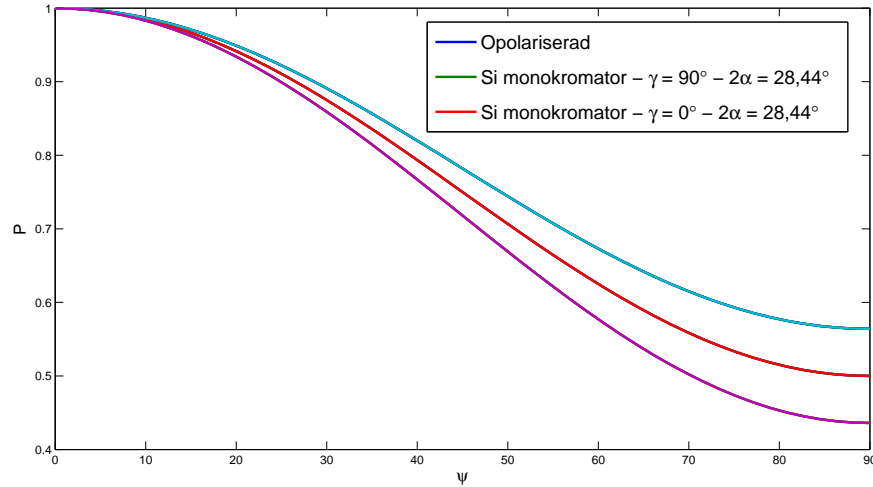
$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2,82 \times 10^{-5} \text{Å}, \quad (3.5)$$

där r_0 är den så kallade Thomsonlängden och R är avståndet från elektronen. Minustecknet i ekvation 3.4 representerar fäsförändringen som sker vid spridning. Vinkelberoendet

ges vanligen i formen av en polarisationsfaktor, $P = |\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'|^2$. I tabell 3.1 och figur 3.1 finns polarisationsfaktorer för typiska situationer.

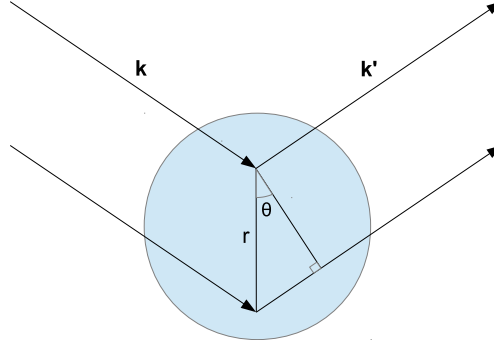
Polarisering	Polarisationsfaktor
Opolariserad strålning	$\frac{1}{2} (1 + \cos^2 \psi)$
Kristallmonokromator γ - vinkel mellan monokromatorns och spridda strålningens spridningsplan α - monokromatorns diffraktionsvinkel	$\frac{(1 + \cos^2(2\alpha) \cos^2 \psi) \sin^2 \gamma + (\cos^2(2\alpha) + \cos^2 \psi) \cos^2 \gamma}{1 + \cos^2 2\alpha}$

Tabell 3.1: Olika polarisationsfaktorer [22, kapitel 1.2, 25, kapitel 6.6.2]. ψ är vinkeln mellan den inkommande och spridda strålningen.



Figur 3.1: Polarisationsfaktorer som funktion av spridningsvinkeln [22, kapitel 1.2, 25, kapitel 6.6.2]. 2α motsvarar (111) reflektionen från kisel med röntgenstrålning från kopparanod.

3.2.2 Spridning från atom



Figur 3.2: Spridning av röntgenstrålning från atom.

Spridning från en atom sker vid olika punkter beroende på atomens elektrondistribution [22, kapitel 4.2]. Det är då nödvändigt att ta i beaktande fasskillnaderna mellan de spridda vågorna. Fasskillnaden mellan en våg spriden från origo och en från r är (se figur 3.2):

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r},$$

$$q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (3.6)$$

där \mathbf{k} är vågvektorn för den inkommande fotonen, \mathbf{k}' för den spridda fotonen och \mathbf{q} är **spridningsvektorn** (eng. wavevector transfer). För vektorerna gäller $|\mathbf{k}| = k$. Elementet $d\mathbf{r}$ vid \mathbf{r} i en atom med elektrondensiteten $\rho(\mathbf{r})$ kommer att bidra med $-r_0\rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}$ till spridningen. Den totala spridningslängden, eller amplituden, är då [22, kapitel 1.2]:

$$-r_0 f^0(\mathbf{q}) = -r_0 \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (3.7)$$

där $f^0(\mathbf{q})$ är atomära formfaktorn. Då $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ sprider alla volymelement i samma fas ($e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1$) och $f^0(\mathbf{0}) = Z$. Då \mathbf{q} växer börjar de olika volymelementen sprida ur fas ($\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \gg 2\pi$) och den elastiska spridningen närmar sig noll $f^0(\mathbf{q} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Det är värt att notera att uttrycket för formfaktorn, ekvation 3.7, är samma som Fouriertransformationen av elektrondensiteten. Intensiteten kan då skrivas:

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = r_0^2 \int \rho(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \int \rho(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2,$$

Via substitutionen $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 + \mathbf{z}$ får man:

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{q}) &= r_0^2 \int \rho(\mathbf{r}_2 + \mathbf{z}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 + \mathbf{z})} d\mathbf{r}_2 \int \rho(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{z} \\
&= r_0^2 \int \left(\int \rho(\mathbf{r}_2 + \mathbf{z}) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{z}} d\mathbf{z} = r_0^2 \int (\rho * \rho)(\mathbf{z}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{z}} d\mathbf{z}. \quad (3.8)
\end{aligned}$$

Intensiteten är alltså Fouriertransformationen av autokorrelationen av elektrondensiteten.

3.2.3 Spridning från identiska atomer

Intensiteten är spridningslängden i kvadrat:

$$I(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})^2 \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \sum_m e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} = f(\mathbf{q})^2 \sum_n \sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)},$$

där Thomsonlängden har lämnats bort för bekvämlighet och formfaktorn är samma för alla atomer. Summan på högra sidan kan delas i två termer [22, kapitel 4.4.2]:

$$I(\mathbf{q}) = Nf(\mathbf{q})^2 + f(\mathbf{q})^2 \sum_n \sum_{m \neq n} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}.$$

För icke-kristallina ämnen kan man ändra summan över $m \neq n$ till en integral (kontinuerlig distribution av elektroner):

$$I(\mathbf{q}) = Nf(\mathbf{q})^2 + f(\mathbf{q})^2 \sum_n \int_V [\rho_n(\mathbf{r}_{nm})] e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} dV_m,$$

där $\rho_n(\mathbf{r}_{nm})dV_m$ är antalet elektroner i dV_m vid \mathbf{r}_{nm} . Eftersom spridning sker från ändringar i elektrondensiteten, subtraherar och adderar man termer proportionella mot medelvärdet av elektrondensiteten i systemet (ρ_{at}) [22, kapitel 4.4.2]:

$$I(\mathbf{q}) = Nf(\mathbf{q})^2 + f(\mathbf{q})^2 \sum_n \int_V [\rho_n(\mathbf{r}_{nm}) - \rho_{at}] e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} dV_m + f(\mathbf{q})^2 \rho_{at} \sum_n \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} dV_m. \quad (3.9)$$

För icke-kristallina ämnen beskriver de två första termerna ordningen på atomnivå (eng. short range order) eftersom vid längre avstånd existerar i dessa ingen ordning, $\rho_n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = \rho_{at}$. Den tredje termen står för ordningen på längre avstånd (nm) och behandlas i kapitel 3.4. Ordning på atomnivå för kristallina ämnen behandlas i nästa kapitel.

3.3 Diffraktion

Diffraktion används för att studera material med regelbunden, periodisk struktur på atomnivå. I början studerade man enkla material som grundämnen och enkla föreningar, men idag är det möjligt att studera komplicerade system som t.ex. biologiska makromolekyler med tusentals atomer.

3.3.1 Braggs lag

I hela detta kapitel antas röntgenstrålningen växelverka svagt med materia, d.v.s. spridning sker endast en gång. Detta kallas för den **kinematiska approximationen**. Det enklaste sättet att förstå diffraktion är att granska spridningen från två parallella plan av atomer [22, kapitel 5.1.5, 26]. För att konstruktiv interferens skall ske måste skillnaden i distansen som strålningen rör sig vara av hela våglängder. Om avståndet mellan planen är d blir denna skillnad i distans $2d \sin \theta$. Från detta får man Braggs lag:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.10)$$

där λ är våglängden och n ett heltal. Alltså kommer spridningen från en kristall att ha maximum, så kallade Bragg-pikar, vid vissa vinklar θ .

3.3.2 Kristallstruktur

Kristallstrukturer beskrivs med hjälp av strukturella enheter, enhetsceller, som upprepas. Enhetscellerna bygger upp ett gitter, R , där varje gitterpunkt är platsen för en enhetscell. Ett tredimensionellt gitter kan t.ex. beskrivas med gittervektorerna $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. Inom enhetscellen befinner sig atomer vars platser ges relativt till gitterplatsen med basvektorerna \mathbf{r}_j . Tillsammans beskriver gitter- och basvektorerna hela kristallstrukturen.

Eftersom spridningen från kristaller orsakas av fasskillnader, d.v.s. av avstånd mellan atomer, är plan i kristallstrukturen viktiga. Den regelbundna strukturen gör att avståndet mellan likriktade plan är konstant och dessa uppfyller Braggs lag vid passliga vinklar. För att beskriva plan använder man Millerindex h, k, l . För ett gitter med gittervektorerna $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ är planet (hkl) det plan som är närmast origo, men går inte genom origo, och korsar punkterna $\frac{\mathbf{a}_1}{h}, \frac{\mathbf{a}_2}{k}, \frac{\mathbf{a}_3}{l}$. Millerindex är alltid heltal eftersom gittret består av hela enhetsceller.

3.3.3 Spridning från kristallstruktur

Spridningsamplituden är (se kapitel 3.2):

$$F_{crist}(\mathbf{q}) = \sum_l f_l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l}.$$

\mathbf{r}_j kan nu ersättas med två termer: en för gittret, $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, och en för basen, \mathbf{r}_j . Amplituden blir då [22, kapitel 5.1.2]:

$$F_{crist}(\mathbf{q}) = \sum_{n,j} f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} = \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \sum_j f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} = F_{gitter}(\mathbf{q}) F_{enhet}(\mathbf{q}). \quad (3.11)$$

Den första termen på högra sidan kommer alltså från gittret och den andra från enhetscellen. Gittrets kontribution kommer endast att vara av betydelse när $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n = \mathbf{q} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = 2\pi \times \text{heltal}$. Om detta krav inte uppfylls, oscillerar summan endast runt enhetscirkeln i komplexa planet och summan förblir obetydlig, $|\sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}| \leq 1$. Det visar sig nu att de passliga värden för q bildar ett gitter med gittervektorerna $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$ [22, kapitel 5.1.3]. Detta gitter kallas för det reciproka gittret och har följande koppling till det direkta gittret:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}, \quad \mathbf{a}_i^* = \frac{2\pi}{v_c} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k, \quad (3.12)$$

där δ_{ij} är Kroneckerdelta. Kravet $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{heltal}$ kan nu skrivas som $\mathbf{q} = \mathbf{G}$, vilket är Laueformuleringen för diffraktion. Det reciproka gittret har ytterligare två viktiga relationer med det direkta gittret. Reciproka gittervektorn \mathbf{G}_{hkl} är vinkelrätt mot planet (hkl) i det direkta gittret och avståndet mellan dessa plan är [22, kapitel 5.1.3]:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}|}. \quad (3.13)$$

Detta ger Braggs lag:

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda.$$

3.3.4 Kristallers storlek

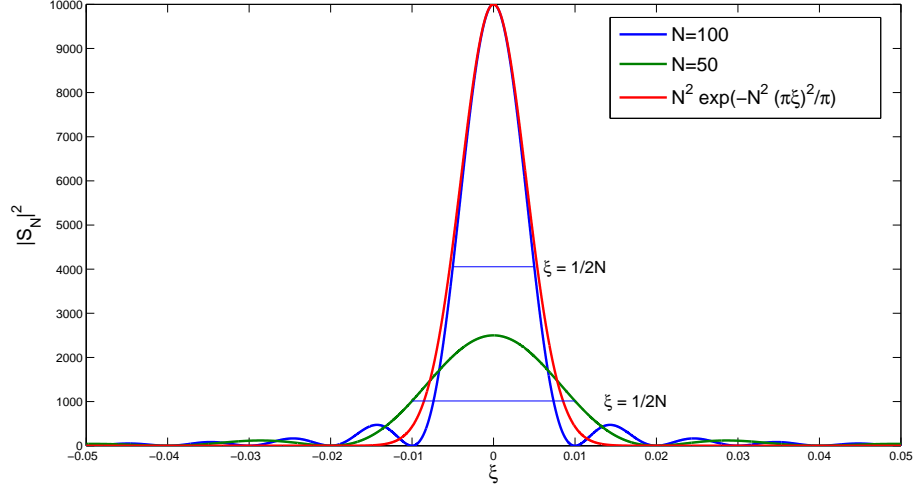
Gittersumman i ekvation 3.11 summerar över alla enhetsceller i en kristall. Summan är en geometrisk summa och för endimensionella kristaller gäller [22, kapitel 5.1.6]:

$$\begin{aligned} S_N(q) &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{iqna} = \frac{1 - e^{iqNa}}{1 - e^{iqa}} = \frac{e^{iqNa/2} (e^{-iqNa/2} - e^{iqNa/2})}{e^{iqa/2} (e^{-iqa/2} - e^{iqa/2})} \\ &= \frac{\sin(Nqa/2)}{\sin(qa/2)} e^{iq(N-1)/2}. \end{aligned}$$

För att studera beteendet nära $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ introducerar man $\mathbf{q} = (h + \xi) \mathbf{a}^*$, Detta ger (se även figur 3.3):

$$|S_N(\xi)| = \frac{\sin(N(h + \xi) \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}/2)}{\sin(q(h + \xi) \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}/2)} = \frac{\sin(N\pi h + N\pi\xi)}{\sin(\pi h + \pi\xi)} = \frac{\sin(N\pi\xi)}{\sin(\pi\xi)}.$$

För ändliga kristaller sker alltså spridning även då $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ inte är exakt uppfyllt. För oändligt stora kristaller gäller Braggs lag exakt och kvadraten av gittersumman blir i tre dimensioner [22, kapitel 5.1.6]:



Figur 3.3: Kvadrerad gittersumma för olika kristallstorlekar. Den röda kurvan är en gaussisk approximation.

$$|S_N(\mathbf{q})|^2 \rightarrow N v_c^* \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}),$$

där N är antalet enhetsceller och v_c^* är reciproka enhetscellens volym.

3.3.5 Scherrers ekvation

Scherrer härledde år 1918 en relation mellan bredden av en Bragg-pik och storleken av den spridande kristallen. Denna relation kallas ofta för Scherrers ekvation och ges som [24, kapitel 13] :

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta}, \quad (3.14)$$

där B är kristallens storlek, $\Delta 2\theta$ är Bragg-pikens bredd i radianer vid halva intensiteten (FWHM) och K är en konstant beroende på kristallens form. Ett typiskt värde för montmorillonitstaplar är $K = 0,9$ [7, 8, 17].

Den ändliga storleken är oturligt nog inte den enda orsaken till bredare Bragg-pikar utan även orenheter, fel (t.ex. dislokationer) och spänningar i strukturen påverkar pikarna. Det är också viktigt att komma ihåg att bredden bara ger information om den koherent spridande strukturen (eng. coherent scattering domain). I montmorillonitstaplar är det vanligt att tjockleken av vattenlagren varierar, vilket gör att staplarna kan vara större än Scherrers ekvation förutspår.

3.3.6 Instrumentella effekter

I experimentella uppsättningar används olika metoder för att kontrollera röntgenstrålningen. Dessa är dock inte perfekta utan varje utrustning har en instrumentell effekt [24, kapitel 13.2].

- Röntgenstrålningen har en distribution av våglängder, även efter en monokromator.
- Röntgenstrålningen är aldrig fullt enkelriktad, d.v.s. **kollimerad**, eller punktformad.

Detta gör att Laue formuleringen uppfylls nära $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ och Bragg-pikarna blir bredare. Den instrumentella effekten kan representeras av någon funktion, $g(\mathbf{r})$, multiplicerat med provets elektrondensitets autokorrelationsfunktion. Spridningen är Fouriertransformationen av elektrondensitetens autokorrelationsfunktion vilket gör att den instrumentella effekten är en konvolution:

$$I(\mathbf{q}) = \int g(\mathbf{r})(\rho \star \rho)(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} = F[g(\mathbf{r})(\rho \star \rho)(\mathbf{r})] = G(\mathbf{q}) \star H(\mathbf{q}), \quad (3.15)$$

där $G(\mathbf{q})$ och $H(\mathbf{q})$ är Fouriertransformationerna av $g(\mathbf{r})$ och $(\rho \star \rho)(\mathbf{r})$. Den instrumentella effekten kan studeras med prov som består av stora kristaller, t.ex. silver behenat [27, 28]. Bragg-pikarnas bredd från dessa kan antas bero endast på utrustningen och mätningen ger $G(\mathbf{q})$. Från mätningen av själva provet kan man sedan med mer eller mindre invecklade matematiska metoder lösa $H(\mathbf{q})$. I de simplaste fallen har pikarna formen av kända funktioner, t.ex. gaussiska. Konvolutionen av gaussiska funktioner adderar endast bredden vid halvt maximum (FWHM) i kvadrat [24, kapitel 13.2]:

$$B^2 = B_{instrument}^2 + B_{kristall}^2. \quad (3.16)$$

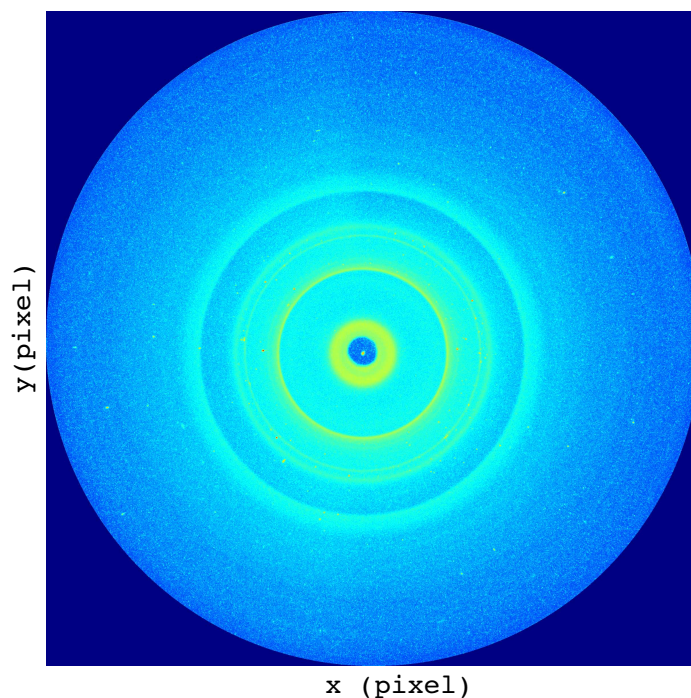
3.3.7 Pulverdiffraktion

Istället för att variera på spridningsvinkeln under en mätning, kan istället materialet pulveriseras [22, kapitel 5.6.1]. Ett tillräckligt fint pulver består av slumpmässigt orienterade kristaller. Det betyder att alla tillåtna spridningsvinklar uppfylls av pulvret, oberoende av dess orientering, se figur 3.4.

3.4 Låginkelspridning

För långa avstånd (nm), d.v.s. för små spridningsvinklar, kan den spridda intensiteten beskrivas med (se kapitel 3.2.3) :

$$I(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})^2 \rho_{at} \sum_n \int_V e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} dV_m.$$



Figur 3.4: Pulverdiffraktionsbild av bentonit från Wyoming (MX-80).

Om man ersätter summan med en integral (d.v.s. antar en kontinuerlig distribution av elektroner) får man [22, kapitel 4.5]:

$$I(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})^2 \int_V \rho_{at} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} dV_n \int_V \rho_{at} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} dV_m = \left| \int_V f(\mathbf{q}) \rho_{at} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2. \quad (3.17)$$

Här används den genomsnittliga elektrondensiteten, ρ_{at} , då vid stora avstånd kommer spridningen att motsvara ett medelvärde av elektrondensiteten.

3.4.1 Formfaktor för skilda partiklar

För utspädda lösningar av identiska partiklar då inga korrelationer mellan partiklar existerar, beror den spridda intensiteten endast på skillnaden i elektrondensitet mellan lösningsmedlet och partiklarna. Man kan då skriva [22, kapitel 4.5.1]:

$$I(\mathbf{q}) = (\rho_{sl,p} - \rho_{sl,0})^2 \left| \int_{V_p} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV_p \right|^2,$$

där p står för partikel och 0 för lösningsmedlet. Integralen kan ersättas med en partikels formfaktor:

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV_p, \quad (3.18)$$

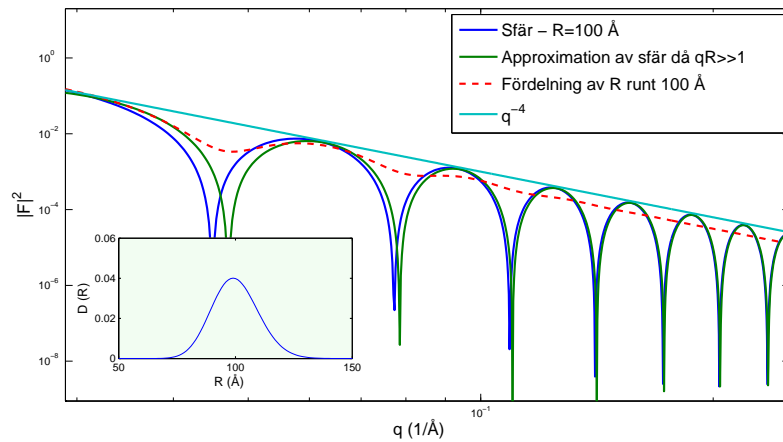
$$I(\mathbf{q}) = \Delta\rho^2 V_p^2 |F(\mathbf{q})|^2. \quad (3.19)$$

Vanligen måste formfaktorn beräknas numeriskt, men i simpla fall är en analytisk lösning möjlig. För en sfär med radien R gäller [22, kapitel 4.5.1]:

$$F(q) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3}.$$

Spridningen från sfäriska partiklar oscillerar och avtar snabbt med stigande q , se figur 3.5. Med lågvinkelspridning kan formfaktorer studeras, d.v.s. morfologin av partiklar.

3.4.2 Porodanalys



Figur 3.5: Formfaktorer för sfäriska partiklar med och utan polydispersitet. Polydispersiteten representeras av Schultzfunktionen i infällningen.

Då $qR \gg 1$, d.v.s. då $d = \frac{2\pi}{q}$ är mindre än partiklarna men större än avstånden mellan atomer, kan formfaktorn och spridningen för en sfär approximeras till [22, kapitel 4.5.3]:

$$V_p^2 = \left(\frac{4\pi}{9}\right) R^4 S_p,$$

$$I(q) = \Delta\rho^2 \left(\frac{4\pi}{9}\right) R^4 S_p \left(\frac{9}{2q^4 R^4}\right) = \frac{2\pi\Delta\rho^2}{q^4} S_p,$$

där S_p är sfärens yta. Intensiteten avtar alltså som $1/q^4$. Detta **potensbeteende** beror på dimensionaliteten av partikeln. För en oändligt tunn disk gäller $I \propto 1/q^2$ och för en stång $I \propto 1/q$ [22, kapitel 4.5.4]. Potensbeteendet behöver inte vara konstant över alla q i Porodområdet. Spridningen sker från olika längder av partiklarna. En polymer kan t.ex. ha en tvådimensionell struktur ($I \propto 1/q^2$), men vid tillräckligt höga q (d.v.s. små distanser) kommer röntgenstrålningen endast att spridas från monomererna ($I \propto 1/q$) [22, kapitel 4.5.4].

3.4.3 Polydispersitet och strukturfaktor

Partiklar är sällan identiska utan är av varierande storlek. Denna polydispersitet kan representeras av en normaliserad fördelning för partikelstorleken, $D(R)$ [22, kapitel 4.5.5]:

$$I(\mathbf{q}) = \rho^2 \int_0^\infty D(R) V_p |F(\mathbf{q}, R)|^2 dR. \quad (3.20)$$

Valet av fördelning är inte entydigt, men i lågvinkelspridning är t.ex. Schultzfunktionen ett populärt alternativ [22, 29]. Kvalitativt sett försvagar polydispersiteten särdrag (t.ex. oscillationer) som är synliga för identiska partiklar, se figur 3.5.

Partiklar är inte alltid enskilda utan kan forma strukturer med andra partiklar. Detta kan beaktas med en strukturfaktor, $S(q)$ [22, kapitel 4.5.6]:

$$I(\mathbf{q}) = \Delta \rho^2 V_p^2 |F(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q}). \quad (3.21)$$

I princip introducerar strukturfaktorn nya särdrag till spridningen, t.ex. maxima. Vidare kan flera olika typer av partiklar vara närvarande, vilket leder till partiella strukturfaktorer och formfaktorer.

3.5 Teoretisk modell för spridning från skivor och staplar

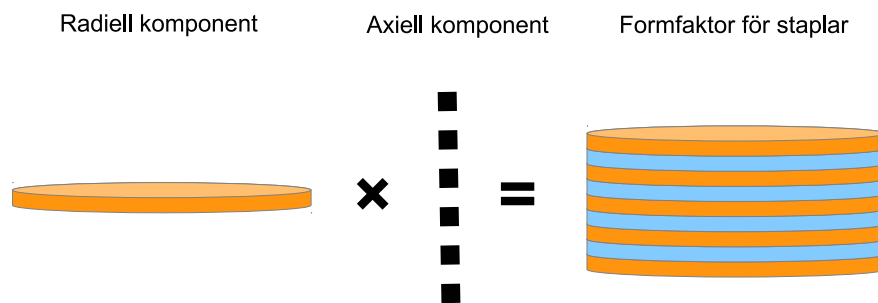
I lågvinkelspridningsexperiment anpassas ofta teoretiska modeller till mätningar för att få mera information. Modellerna som används varierar i sin komplexitet. Fonseca et al. [30] använde t.ex. en modell för enskilda, tunna skivor för att studera orienteringen av mineralskivor. Genom att jämföra det teoretiska potensbeteendet, $I(q) \propto q^a$, med mätningarna, kunde de bestämma om partiklar var vinkelräta mot ($a = -3$) eller parallella med ($a = -2$) spridningsvektorn.

3.5.1 Begränsningar

För att behandla montmorillonitstaplar krävs en mera komplicerad modell. Modellen måste beakta både de varierande lagren samt variationen av lagertjocklekarna. Pizzey et al. [27] har utvecklat en sådan modell vilken baserar sig på Hosemann och Bagchis arbete [31]. Modellen ställer vissa krav:

- Staplarna får inte bilda strukturer med varandra, d.v.s. strukturfaktorn måste vara ett i ekvation 3.21.
 - Detta gäller för montmorillonit i lösningar av låg jonstyrka, då partiklarna i dessa kan antas vara enskilda (eng. dilute solution). För torr montmorillonit gäller detta inte.
- Fördelningarna för tjocklekarna måste vara oberoende av varandra
 - Det är vanligt att andra mineralskivor, t.ex. illiter, blandar sig in i montmorillonitstrukturer. Ordningen i blandande lerstrukturer beskrivs med sannolikheter som baserar sig på vad den föregående skivan var för typ [4, kapitel 1.1.2.2]. Effekten av dessa främmande mineraler är troligen minimal då i lösningar bryts staplar upp och formas på nytt. Det är då sannolikt att orenheter, som t.ex. andra mineraler, gallras bort.

3.5.2 Härledning



Figur 3.6: Formfaktor för den teoretiska modellen.

Modellen baserar sig på formfaktorn för en cylinder. Denna kan delas i två komponenter, en radiell och en axiell [30, 27]:

$$F(q, \theta) = F_{rad} F_{ax} = A \frac{2J_1(qr \sin \theta)}{qr \sin \theta} d \frac{\sin(q(d/2) \cos \theta)}{q(d/2) \cos \theta},$$

där J_1 är en Besselfunktion av första slaget, θ är vinkeln mellan skivytans normal och spridningsvektorn, A är skivans area, r är radien och d är höjden. För att representera staplar modifieras den axiella komponenten av formfaktorn. En stapel kan tänkas vara en endimensionell struktur av varierande lager av montmorillonit (tjockleken h) och lösning (tjockleken s). För att beskriva tjocklekarna av lagren kan man använda två distributioner, säg $f_h(x)$ och $f_s(y)$. Fördelningarna anger sannolikheterna att påträffa en lerskiva av tjockleken x respektive ett vattenlager av tjockleken y . Väntevärdet för kvadraten av formfaktorn för denna struktur kan delas i två termer [27, 31, kapitel XII]:

$$\begin{aligned}
F_{ax}^2(q \cos \theta) &= I_B(q \cos \theta) + I_C(q \cos \theta), \\
I_B(q \cos \theta) &= \frac{2M}{q^2} \operatorname{Re} \left(\frac{(1 - F_h)(1 - F_s)}{1 - F_h F_s} \right), \\
I_C(q \cos \theta) &= \frac{2}{q^2} \operatorname{Re} \left\{ F_s \left(\frac{1 - F_h}{1 - F_s F_h} \right)^2 \left[1 - (F_s F_h)^M \right] \right\},
\end{aligned}$$

där I_B är den så kallade Babinett-termen vilken orsakar Bragg-pikar och I_C representerar spridningen från hela stapelstrukturen. Dessa två termer beräknas med Fouriertransformationerna av fördelningarna, F_i , och antalet skivor i en stapel, M . För t.ex. gaussiska fördelningar gäller:

$$\begin{aligned}
F_h(q) &= e^{-iqh} e^{-q^2 \sigma_h^2 / 2}, \\
F_s(q) &= e^{-iqs} e^{-q^2 \sigma_s^2 / 2}.
\end{aligned}$$

Det totala uttrycket för spridningen av staplar med M skivor är [27]:

$$I_M(q) = N_p \Delta \rho^2 V_D^2 \int_0^{\pi/2} \left(\frac{2J_1(qr \sin \theta)}{qr \sin \theta} \right)^2 \left(\frac{I_B(q \cos \theta) + I_C(q \cos \theta)}{h^2} \right) \sin \theta d\theta,$$

där $\Delta \rho$ är skillnaden i elektrondensitet mellan de olika lagren. V_D är volymen av en hel stapel och N_p är antalet staplar. Staplarna är slumpmässigt orienterade i lösningen vilket gör att den uppmätta spridningen är medelvärdet över alla vinklar θ . Detta representeras av integralen över θ . Det går att visa att då $q \gg \pi/r$, avviker Besselfunktionen från noll endast vid små vinklar, d.v.s. då $qr \sin \theta \sim 0$. Då förlorar den andra parentesens sitt vinkelberoende och den kan flyttas utanför integralen ($\cos \theta \sim 1$). Integrationen av den första parentesens ger då $2\pi/(Aq^2)$ och man kan skriva [27]:

$$I_M(q) \approx \frac{N_p \Delta \rho^2 A h^2 2\pi}{q^2} \left(\frac{\langle I_B(q) \rangle_M + \langle I_C(q) \rangle_M}{h^2} \right), \quad (3.22)$$

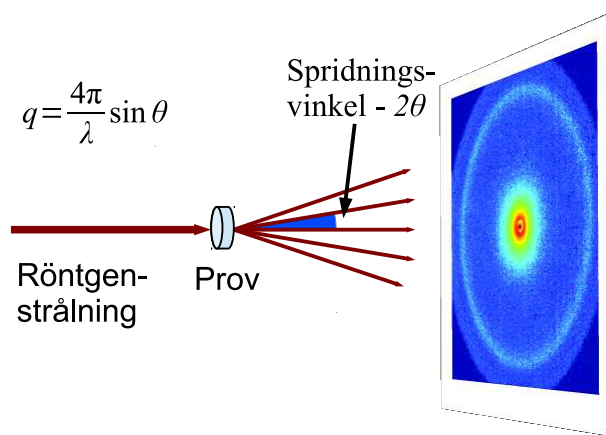
där $\langle \rangle_M$ betyder medelvärdet av uttrycket över fördelningen för M . I de prov som studeras i denna avhandling är det sannolikt att även enskilda skivor är närvarande. Då de inkluderas i modellen är den totala intensiteten [27]:

$$I_M(q) \approx \frac{N_p \Delta \rho^2 A h^2 2\pi}{q^2} [(1 - x) (\langle I_B(q) \rangle_M + \langle I_C(q) \rangle_M) + x (\langle I_B(q) \rangle_1 + \langle I_C(q) \rangle_1)], \quad (3.23)$$

där den andra termen i klamrarna är spridningen från enskilda skivor och x är andelen av partiklarna som är enskilda skivor. För enskilda skivor är tjockleken av vattenlagret noll, $s, \sigma_s = 0$, och Fouriertransformationen blir då ett, $F_s = 1$.

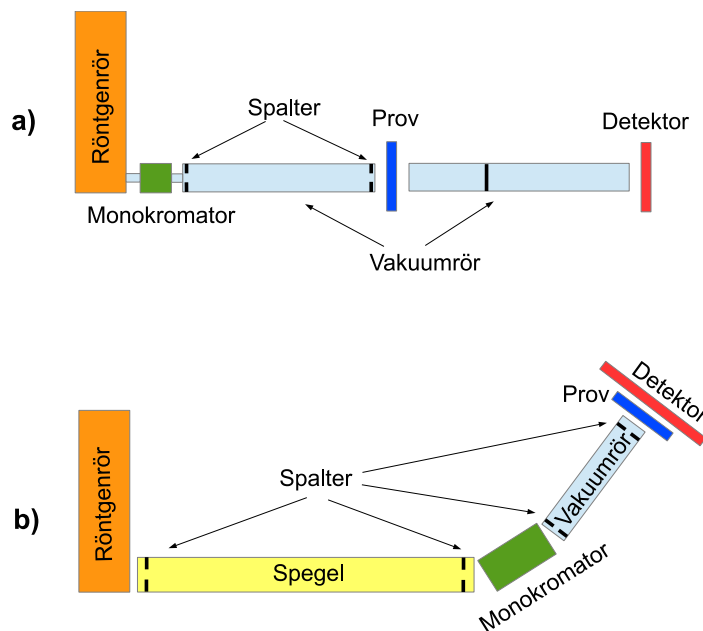
Modellen antar en kontinuerlig fördelning för lagrens tjocklek. Det är vanligt att anta att vattenlagren endast kan bestå av hela lager vattenmolekyler [4]. I t.ex. [17, 32] används modeller för detta. Det skulle vara intressant att jämföra en sådan modell med modellen som är presenterad här, men det förblir för ett annat arbete.

4 Metoder



Figur 4.1: Konceptuell bild av experimenten.

All behandling av data gjordes med MATLAB. Koden som användes var antingen MATLABs inbyggda funktioner, funktioner skrivna i röntgenlaboratoriet vid Helsingfors universitet eller funktioner skriva vid behov.



Figur 4.2: Mätningstrustningen för a) lågvinkelspridning b) diffraktion.

4.1 Utrustning

4.1.1 Röntgenrör

I röntgenrör accelereras elektroner i ett elektriskt fält och träffar en anod av passligt material. Vid kollisionerna frigörs elektroner från anodens atomer och det uppstår s.k. elektronhål. Hålen fylls av andra elektroner i atomerna, vilket leder till emission av röntgenstrålning vilken är karakteristisk för atomen. Elektronerna avger även bromsstrålning då de retarderar. Bromsstrålningen har ett kontinuerligt energiområde vars maximala energi är samma som accelerationsspänningen. Strålningen från röntgenrör är opolariserad [22].

I mätningarna användes röntgenrör med kopparanod (Philips PW2213/20 i lågvinkelspridning, Rigaku med roterande anod i diffraktion). I lågvinkelspridningen användes spänningen 36 kV och strömmen 25 mA (generator Siemens K710H) medan i diffraktionsexperimenten användes 80 kV och 50 mA (generator Rigaku). Strålningen som används i båda fallen är koppars karakteristiska energier $K\alpha_1 \approx 8047,8227(26)$ eV och $K\alpha_2 \approx 8027,8416(26)$ eV [33].

4.1.2 Monokromator

I lågvinkelspridningsexperimentet användes Incoatec Montel Optics monokromator, vilken består av två månglayerspeglar placerade vinkelrätt mot varandra. Strålningen som reflekteras från speglarna är högt kollimerad och monokromatisk, dock med ett så brett energiområde att båda karakteristiska kopparenergierna träffar provet. Tvärsnittet för $K\alpha_1$ är dock dubbelt större än för $K\alpha_2$ [34], och i beräkningar används $\lambda \approx \lambda_{\alpha_1} \approx 1,540$ Å. Enligt Incoatec har monokromatorn ingen påverkan på polarisationen, vilket är naturligt då multilayerspeglar har mycket små vinklar, $2\alpha \approx 1^\circ$ [25, 35].

I diffraktionsexperimenten användes både Incoatec Montel Optics monokromator och en kiselmonokromator. Kiselmonokromatorn låter ett mindre område av energier passera och endast $K\alpha_1$ når provet. Diffraktionsvinkeln för monokromatorn är $2\alpha = 28,44^\circ$ (Si (111) för $K\alpha_1$).

4.1.3 Detektor

Som detektor användes i lågvinkelspridningsexperimenten en Bruker Hi-Star Area Detector, vilken är en tvådimensionell, mångtrådsdetektor (diameter c. 10 cm). Detektorn producerar bilder bestående av 512x512 pixlar. I diffraktionsexperimenten användes en mar345 detektor (tillverkare Marresearch). Den är en tvådimensionell detektor med diametern 345 mm. Den använder en bildplatta av fosfor, vanligen BaF(Br,I):Eu²⁺ [36], för att mäta strålningens intensitet. Detektorn ger ut tvådimensionell bilder bestående av 2300x2300 pixlar.

Båda detektorerna är proportionella detektorer, d.v.s. de mäter en storhet som är proportionell mot mängden röntgenfotoner. Detektorerna ger denna **relativa intensitet**

per pixel. Denna kan konverteras till mängder fotoner, d.v.s. **absolut intensitet**, genom att kalibrera detektorn med ett prov med känt spridningstvårsnitt. Detta var dock inte nödvändigt i denna avhandling då den relativa intensiteten ger all nödvändig information. Detektorerna tål inte den direkta röntgenstrålningen från röntgenröret. Därför placerades just framför detektorn en så kallad beamstop, en c. 1 mm tjock metallbit, för att försvaga strålningen. Röntgenstrålningen som går rakt genom provet, d.v.s. $\theta = 0^\circ$, kallas för den **primära strålningen**.

4.1.4 Experimentell uppsättning för lågvinkelspridning

Monokromatorn och vakuumrören hölls i vakuum ($P \approx 10^{-3}$ bar) för att minska spridningen i luft. Spalterna som användes för att kontrollera strålningens storlek och divergens var täckta med enkristallint kisel. Detta gjorde att all strålning som träffade dem reflekterades bort från provet och detektorn via diffraktion.

För att täcka ett större område av spridningsvinklar och för att nå högre resolution vid små vinklar, utfördes mätningar med två olika distanser mellan provet och detektorn. Dessa avstånd var c. 18 cm och 60 cm vilket resulterade i ett kombinerat q -område av $0,025 - 1,050$ $1/\text{\AA}$. Kombineringen gjordes genom att söka minimum för följande uttryck:

$$f = \sum_{i=n_1}^{n_2} (aI_1(q_i) - I_2(q_i))^2, \quad (4.1)$$

där I_i är mätningsskannerna för de olika q -områden och q_i är ett gemensamt område, i denna avhandling $0,08 - 0,20$ $1/\text{\AA}$. För att få data vid samma punkter i området, interpolerades I_i linjärt mellan närliggande punkter.

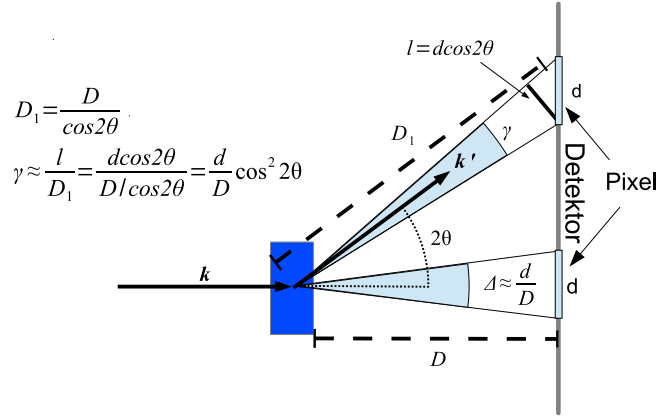
4.1.5 Experimentell uppsättning för diffraktion

För diffraktionsexperimenten användes två olika uppsättningar. Den första var samma som uppsättningen i lågvinkelspridningsexperimenten, dock med mar345 detektorn direkt efter provet. Detektorn täckte i detta fall området $q = 0,37 - 3,00$ $1/\text{\AA}$.

I den andra uppsättningen fokuserade en elliptisk, totalt reflekterande spegel strålningen vertikalt. Efter spegeln fokuserades strålningen horisontellt av en böjd, asymmetriskt skuren kiselmonokromator. I vakuumrören, monokromatorn och spegeln hölls vakuum ($P \approx 10^{-3}$ bar) för att minska spridning i luft. Detektorn placerades direkt efter provet och täckte området $q = 0,37 - 3,50$ $1/\text{\AA}$.

4.1.6 Mätning geometri

Proven placerades vinkelrätt mot röntgenstrålen i s.k. vinkelrätt transmissionsställning (eng. perpendicular transmission mode), se figur 4.3.



Figur 4.3: Mätning geometrin i experimenten samt härledning av den geometriska korrektionen för en rak, endimensionell detektor.

4.2 Behandling av mätningdata

4.2.1 Detektorposition och spridningsvektor

För att bestämma pixlarnas spridningsvinklar kalibrerar man detektorn med ett känt prov, t.ex. silver behenat eller lantanum hexaborid. Med hjälp av provets pika, provets kända Bragg-pika från litteraturen samt den primära strålningens position, beräknar man avståndet mellan provet och detektorn, D :

$$q_{känd} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{pik} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left[\left(\tan^{-1} \frac{d_1}{D} \right) / 2 \right],$$

$$D = \frac{d_1}{\tan \left[2 \sin^{-1} \left(\frac{q_{känd} \lambda}{4\pi} \right) \right]},$$

där $q_{känd}$ är spridningsvektorn från litteraturen för provet, d_1 är avståndet från den primära strålningen till provets pik i detektorn och θ_{pik} är hälften av spridningsvinkeln till piken från provet. Då avståndet mellan provet och detektorn är känt, kan man lösa varje pixels spridningsvinkel:

$$2\theta_i = \tan^{-1} \frac{d_i}{D}.$$

4.2.2 Genomsnittlig intensitet

Vanligen beräknar man den genomsnittliga intensiteten per pixel för varje diskret värde av spridningsvinkeln:

$$I(q) = \frac{1}{N} \sum_i^N p_i, \quad q_1 < q < q_2, \quad (4.2)$$

där p_i är intensiteten i pixeln i och N är mängden pixlar i intervallet $]q_1, q_2[$. Det finns mera invecklade algoritmer för denna beräkning som ger noggrannare resultat [25], men principen är den samma.

4.2.3 Geometrisk korrektion

För pixlar med sidolängden d i en rak, endimensionell detektor måste geometriska faktorer beaktas, se figur 4.3.

- Pixlarnas yta mot spridningen minskar med ökande spridningsvinkel, $l = d \cos 2\theta$.
- En pixel täcker närmare provet en större rymdvinkel än längre borta, $\gamma \approx l \cos 2\theta / D$.

En pixels rymdvinkel, och därmed antalet fotoner som når den, är alltså beroende av spridningsvinkeln och minskar enligt $I \propto \cos^2 2\theta$. För en tvådimensionell detektor måste man även korrigera för den andra dimensionen ("in i pappret"). Detta orsakar en extra faktor $\cos 2\theta$ och slutresultatet blir då [25]:

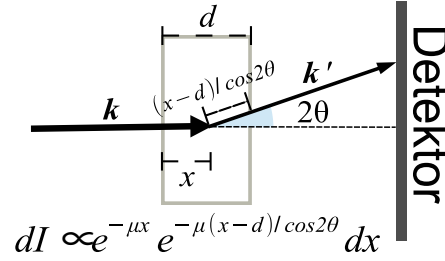
$$I \propto \cos^3 2\theta. \quad (4.3)$$

4.2.4 Absorptionskorrektion

Strålning spriden till större vinklar passerar en längre sträcka i ett prov och försvagas mer än strålning spriden till lägre vinklar. Detta kräver att man använder en s.k. absorptionskorrektion. Korrektionen för ett jämntjockt prov av tjockleken d härleds till näst, se figur 4.4.

Enligt ekvation 3.3 försvagas intensiteten efter avståndet x med $e^{-\mu x}$. Strålning till vinkeln 2θ från denna punkt passerar avståndet $(x - d) / \cos 2\theta$ i provet och försvagas ytterligare $e^{-\mu(x-d)/\cos 2\theta}$. Tjockleken av provet (mm) är alltid avsevärt mindre än avståndet till detektorn (cm). Då kan man anta att spridning till vinkeln 2θ alltid träffar samma punkt på detektorn, oberoende av var i provet spridningen sker. Kontributionen från elementet dx vid djupet x till vinkeln 2θ är då totalt $dI \propto e^{-\mu x} e^{-\mu(x-d)/\cos 2\theta} dx$.

Integration över hela tjockleken av provet ger:



Figur 4.4: Absorptionskorrektion.

$$\begin{aligned}
 I(2\theta) &\propto \int_0^d e^{-\mu x} e^{-\mu(d-x)/\cos 2\theta} dx = e^{-\mu d/\cos 2\theta} \int_0^d e^{-\mu x(1-1/\cos 2\theta)} dx \\
 &= e^{-\mu d/\cos 2\theta} \left[\frac{-1}{\mu(1-1/\cos 2\theta)} e^{-\mu x(1-1/\cos 2\theta)} \right]_0^d \\
 &= \frac{1}{\mu} \left[\frac{e^{-\mu d/\cos 2\theta} - e^{-\mu d}}{(1-1/\cos 2\theta)} \right].
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

μx kan beräknas om provets absorptionskoefficient och tjocklek är känd. I andra fall kan ekvation 3.3 användas:

$$\mu d = -\ln \frac{I}{I_0},$$

där I är primära strålningens intensitet med prov och I_0 utan prov. Faktorn $\frac{1}{\mu}$ kan lämnas bort om man inte är intresserad av den absoluta intensiteten.

4.2.5 Polarisationsfaktor

Polarisationsfaktorn beror på monokromatorerna vars korrekterstermer finns i tabell 3.1. I lågvinkelspridning är strålningen opolariserad, medan för diffraktionsexperimenten gäller korrekturen för kristallmonokromator. Spegeln före monokromatorn har ingen betydande effekt på polarisationen då den reflekterar med total reflektion, d.v.s. med mycket liten vinkel ($2\alpha \sim 0,3$).

4.2.6 Bakgrundsstrålning

Röntgenstrålning sprids även från omgivningen av provet, t.ex. från provhållaren och luften. För att bli av med denna oönskade spridning mäter man bakgrundsstrålningen, d.v.s. man utför en mätning utan prov. Bakgrundsstrålningen subtraheras sedan från spridningen från provet med kvoten av de primära intensiteterna som vikt [37]:

$$I = I_{\text{mätning}} - (I_{0-\text{mätning}}/I_{0-\text{bakgrund}}) \times I_{\text{bakgrund}}, \tag{4.5}$$

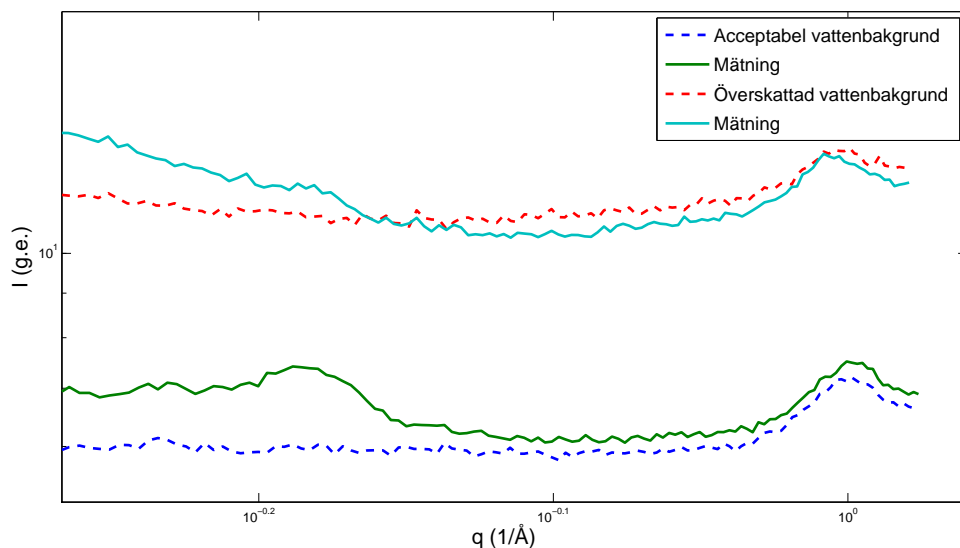
där I_0 är primära strålningens intensitet. Kvoten används som vikt då spridningen från bakgrunden kan tänkas vara proportionell mot andelen strålning som passerar provet, $I_{bakgrund} \propto I_0 - bakgrund \sigma_{bakgrund}$. För prov i lösningar använder man som bakgrund ren lösning. Subtraktionen är då mera känslig och det är viktigt att proven och den rena lösningen är av samma tjocklek. För prov som sprider starkt då $q = 0$ kan inte den primära intensiteten användas som vikt.

4.2.7 Subtraktion av bakgrundsstrålningen i denna avhandling

Provhållarna som användes hade två stora brister.

1. Proven var inte jämntjocka då polypropenfilmerna runt provhållarna inte kunde fullständigt spännas överallt.
2. Luftbubblor blev kvar i proven.

Detta skapade problem vid subtraktionen av vattenbakgrunden då proven varken var homogena eller jämntjocka. Då subtraktionen utförs med den primära strålningens intensitet som vikt beaktas endast absorptionen i riktningen av den primära strålningen. För prov som inte är homogena leder det till problem vid spridningsvinklar större än 0° , se figur 4.5. För att undvika detta problem subtraherades vattenbakgrunden inte från datan utan adderades i stället till den teoretiska modellen (se kapitel 4.3.1 för detaljer).

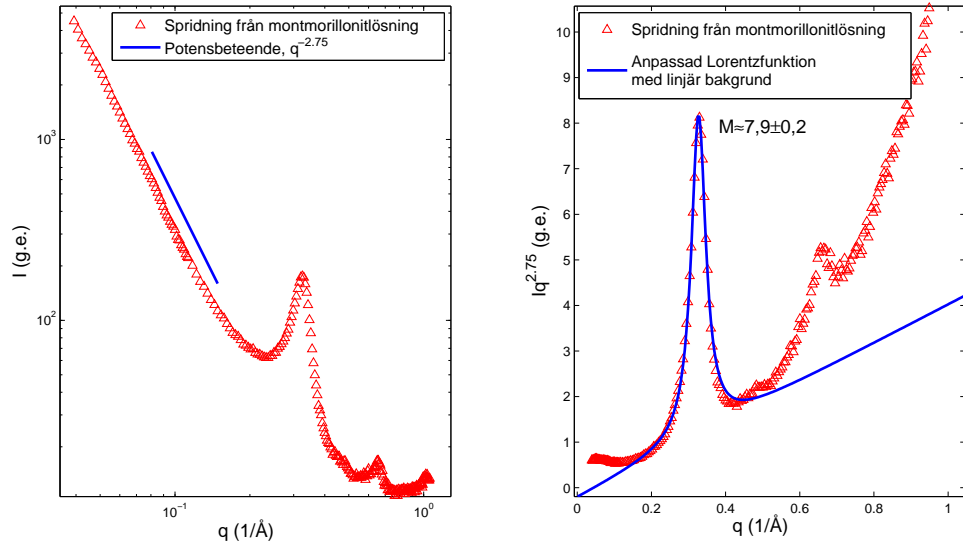


Figur 4.5: Mätningar och vattenbakgrunder utan korrigeringar. Vattenbakgrunderna har som vikt kvoten av de primära intensiteterna.

4.2.8 Scherrers ekvation och lågvinkelspridning

I lågvinkelspridningsexperimenten har spridningen ett potensbeteende p.g.a. de diskformade montmorillonitskivornas formfaktor. Detta gör att pikarna från stapelstrukturen är osymmetriska. Datan måste då behandlas före Scherrers ekvation kan användas för att uppskatta storleken av de spridande strukturerna. Detta sker i två steg:

1. Anpassning av en potensfunktion till spridningen före piken av intresse, $I \propto q^a$.
2. Division av intensiteten med potensbeteendet, I/q^a . Detta ger en tämligen symmetrisk pik vilken består till största delen av Bragg-piken från stapelstrukturen.
 - För tunna cylindrar gäller $I \propto q^{-2}$ (se ekvation 3.22). I mätningarna skiljer sig potensbeteendet från detta p.g.a. stapelstrukturen och då måste potensbeteendet bestämmas från mätningssdan.



Figur 4.6: Till vänster är spridningen och dess potensbeteende $I \propto q^{-2,75}$. Till höger är spridningen dividerat med potensbeteendet, $I/q^{-2,75}$. Anpassningen av en Lorentzfunktion med linjär bakgrund ger sedan stapelstorleken enligt ekvation 4.6.

Efter detta kan t.ex. en gaussisk eller Lorentzfunktion anpassas till kurvan för att få bredden av piken vid hälften av maximum (FWHM), se figur 4.6. Scherrers ekvation kan skrivas om för spridningsvektorn i stället för spridningsvinkeln [24]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta/2) \rightarrow dq = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{2} \cos(2\theta/2) d2\theta = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta d2\theta,$$

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta} \rightarrow B(q) = \frac{K\lambda}{(\lambda/2\pi) \Delta q} = \frac{2\pi K}{\Delta q}.$$

Av största intresse är mängden skivor i en stapel, M :

$$M = B(q)/d + 1 = \frac{2\pi K}{\Delta q} / \frac{2\pi}{q_{pik}} + 1 = K \frac{q_{pik}}{\Delta q} + 1. \quad (4.6)$$

Resultaten av anpassningarna är mycket känsliga för q -området som används vid anpassningen. Beroende på området kan stapelstorleken variera med flera skivor. Det är viktigt att noggrant välja områden och vara konsistent med kvaliteten av anpassningarna. Felgränserna som anges i resultaten är baserade på (approximationen av) kovariansmatrisen given av Levenberg-Marquardt⁶ optimeringsalgoritmen som användes för anpassningarna. Som K användes 0,9 enligt [7, 8, 17].

4.3 Anpassning av den teoretiska modellen till mätningssdan

4.3.1 Nödvändiga ändringar till modellen

För att undvika problemen med subtraktionen av vattenbakgrunden adderas denna i stället till den teoretiska modellen med en anpassbar vikt. Det är också vanligt att addera till teoretiska modeller en konstant bakgrund för att kompensera för t.ex. Comptonspridning och fluorescens [37]. I detta fall fungerar vattenbakgrunden också som en konstant bakgrund i det intressanta q -området, se figur 4.7. Vid anpassning vill man minimera:

$$f = \sum_i (I_{e,i}(q) - (I_{M,i}(q) + \beta I_{w,i}(q)))^2, \quad (4.7)$$

där I_e är den uppmätta, korrigerade spridningen inklusive vattenbakgrund, I_M är spridningen enligt modellen, β är en anpassbar variabel och $I_{w,i}(q)$ är vattenbakgrunden. β kan bestämmas så att intensiteten vid höga q -värden motsvarar vattenbakgrunden, se figur 4.7. Detta gör att vattenbakgrunden möjligen är för liten vid låga q -värden men detta är av liten betydelse då spridningen från provet i detta område är flera storleksordningar större än vattenbakgrunden.

Som fördelningar för tjockleken av de olika lagren i staplarna används gaussiska fördelningar [27]. För antalet lager i staplarna använder Matusiewicz et al. [17] en Poissonfördelning medan Pizzey et al. [27] använder en gaussisk fördelning. Den genomsnittliga stapelstorleken är inte känslig för typen av fördelning och varierar endast med c. 1 skiva för anpassningar med Poisson-, gaussiska, Schultz- och lognormalfördelningar. För att minska på antalet parametrar i modellen används i denna avhandling en Poissonfördelning. De återstående parametrarna finns i tabell 4.1.

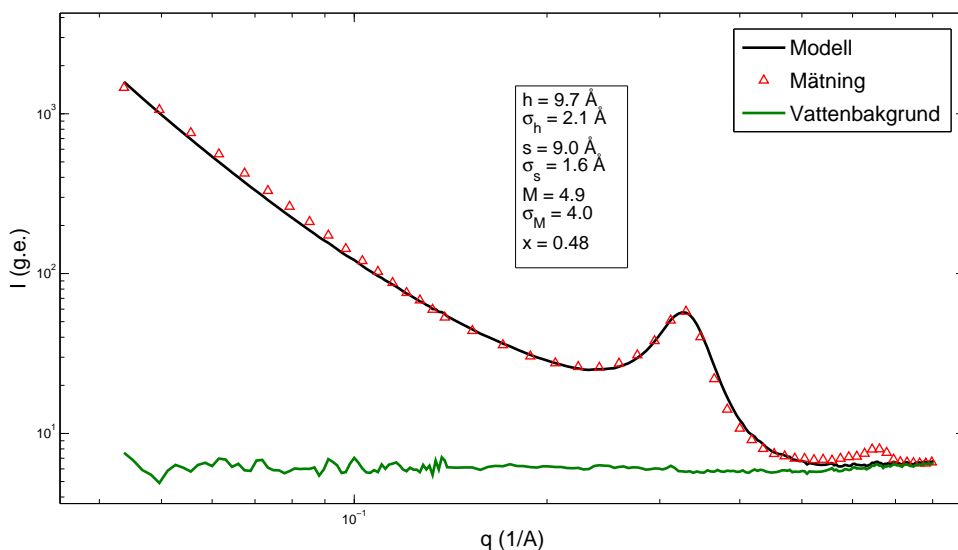
⁶Implementerad i MATLAB som funktionen `nlinfit` i Statistics Toolbox-paketet.

Parameter	Beskrivning
h	Tjockleken av montmorillonitlagret.
σ_h	Standardavvikelsen för tjockleken av montmorillonitlagret.
s	Tjockleken av vattenlagret.
σ_s	Standardavvikelsen för tjockleken av vattenlagret.
M	Väntevärdet för Poissondistributionen. Detta är inte den genomsnittliga storleken av staplarna, $\langle M \rangle$, då distributionen börjar vid 2 skivor.
x	Andelen enskilda skivor.
K	Variablerna och konstanterna framför Babinett- och kristalltermen i ekvation 3.23.

Tabell 4.1: Parametrar att anpassa till mätningsdatan.

För en lyckad anpassning krävs uppskattningar av parametrarnas värden. h och s kan uppskattas med hjälp av det teoretiska värdet för montmorillonitskivans tjocklek, $h \sim 10$ Å, och positionen av möjliga Bragg-pikar, $2\pi/q_{bragg} = d_{bragg} = h + s$. Antalet skivor i en stapel kan uppskattas med Scherrers ekvation. Standardavvikelserna för distributionerna är svårare och godtyckliga gissningar måste användas.

4.3.2 Kommentarer och vidare ändringar till den teoretiska modellen



Figur 4.7: Grov anpassning av den teoretiska modellen till en bentonitlösning. Spridningen från rent vatten har adderats till modellen så att dessa går samman vid höga q -värden.

Figur 4.7 visar en anpassning av modellen. Anpassningen beskriver den första piken och potensbeteendet tillfredsställande, men misslyckas vid höga q -värden. För att passa den första piken, (001), är σ_s och σ_h mycket stora, vilket leder till deformation av piken och att dess maximum flyttar på sig. Detta kompenseras genom att ändra på pikens position, vilket gör att den andra Bragg-piken, (002), inte är på korrekt position. Denna pik är dock inte alls synlig på grund av två orsaker:

1. Den andra piken orsakas av (002) plan, d.v.s. spridning från icke närliggande mineralskivor. Då σ_h och σ_s är mycket stora är avvikelsen för avståndet mellan dessa plan även större. Då sker ingen koherent spridning.
2. Förhållandet mellan tjocklekarna av de olika lagren påverkar förhållandet mellan pikarnas intensiteter. Detta kan förstås om man jämför modellen med ett endimensionellt diffraktionsgitter. h kan tänkas vara spaltbredden och s avståndet mellan spalterna. Spridningen från ett sådant gitter är [23, 27]:

$$I \propto \left(\frac{\sin qh/2}{qh/2} \right)^2 \left(\frac{\sin q(h+s)/2}{q(h+s)/2} \right)^2.$$

Då $h = s$ är det andra maximumet inte synligt. Förhållandet mellan h och s kontrollerar även förhållandet av intensiteten mellan pikarna men leder också till ändringar i formen av dessa, i synnerhet för de högre reflektionerna.

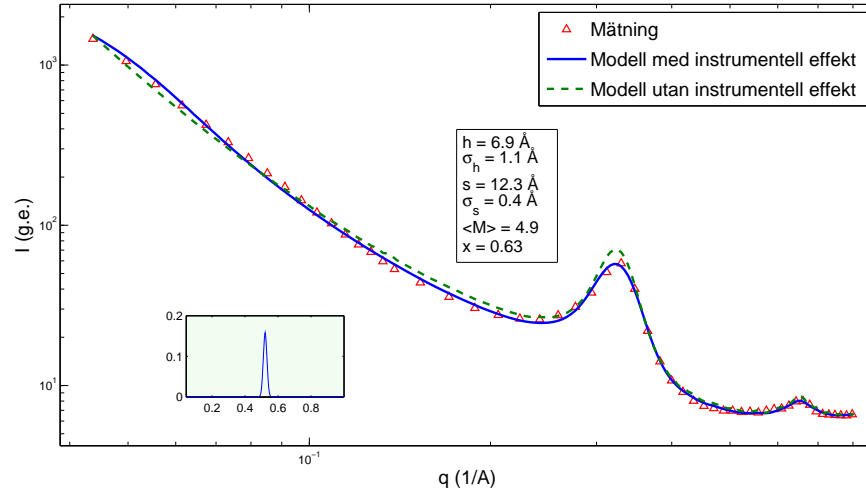
Pizzey et al. [27] besluter till slut sig för att inte använda fördelningar för tjocklekarna. Detta ger dock sämre anpassningar i denna avhandling (se figur 4.9) och därför försummas inte fördelningarna.

Den instrumentella effekten gör pikarna bredare (se kapitel 3.3.8 och figur 4.8). Detta kompenseras för genom att utföra en konvolution av den teoretiska modellen med en normaliserad gaussisk funktion som representerar den instrumentella effekten. Som funktionens bredd används pikarnas bredd vid spridning från silver behenat ($\Delta q \approx 0,0260$ 1/Å). Detta överskattar troligen den instrumentella effekten då silver behenat inte består av oändligt stora kristaller.

För att hindra att minimeringen domineras av den höga intensiteten vid låga q -värden anpassas logaritmnerna av den experimentella spridningen och den teoretiska modellen. För att dessutom kompensera för den osäkrare mätningssdan vid höga q -värden används vikter vid anpassningen, se figur 4.9. Det slutliga uttrycket som minimeras är:

$$f = \{\log I_e(q) - \log [(H \star (I_M + \beta I_{w,i})) (q)]\}^2 w(q)^2, \quad (4.8)$$

där H är den instrumentella effekten och w är vikterna. Minimeringen är känslig för ursprungsvärdena av parametrarna och kan resultera i ofysikaliska resultat, t.ex. negativa värden. Då måste uppskattningarna ändras så att minimeringen ger trovärdiga värden, även om detta leder till en sämre anpassning än de ofysikaliska parametrarna.



Figur 4.8: Jämförelse av modell med och utan instrumentell effekt. Lådan innehåller anpassningens parametrar. Infällningen visar den gaussiska funktionen som används för att representera den instrumentella effekten.

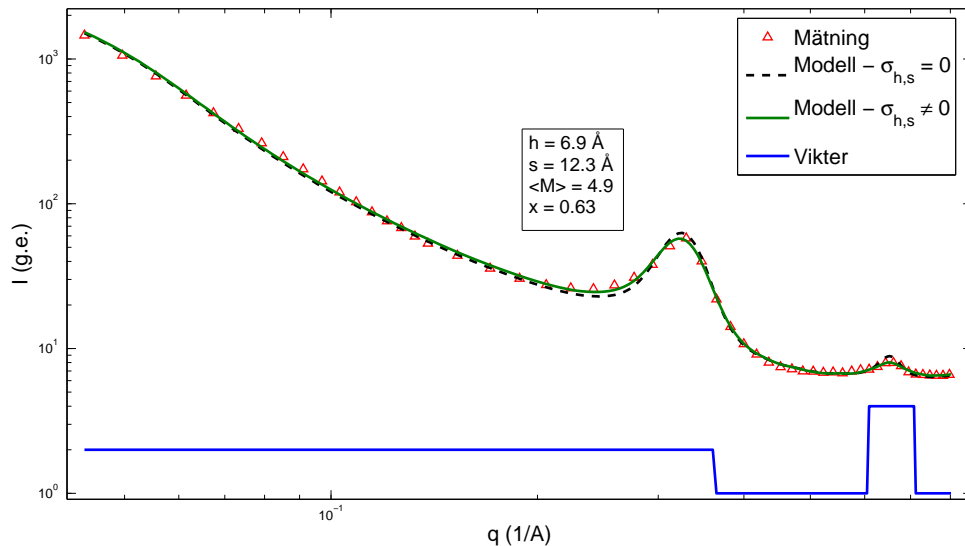
4.3.3 Flera stapelstrukturer i den teoretiska modellen

Det visade sig att den andra provsamlingen hade två olika stapelstrukturer. För att kunna anpassa den teoretiska modellen till mätningsskanningsdatan måste då fyra nya parametrar introduceras:

- Andelen av staplarna som har den första strukturen, x_1 .
- Tjockleken av vattenlagret i den andra stapelstrukturen, s_2 , och dess standardavvikelse σ_{s_2} . Tjockleken antas vara gaussiskt fördelad.
- Storleken av staplarna med den andra strukturen, M_2 . Antas vara Poissonfördelad.

Den teoretiska modellen blir då:

$$I_M(q) \approx \frac{N_p \Delta \rho^2 A h^2 2\pi}{q^2} \left[(1-x) \left\{ x_1 (\langle I_B(q) \rangle_{M_1} + \langle I_C(q) \rangle_{M_1}) + (1-x_1) (\langle I_B(q) \rangle_{M_2} + \langle I_C(q) \rangle_{M_2}) \right\} + x (\langle I_B(q) \rangle_1 + \langle I_C(q) \rangle_1) \right]. \quad (4.9)$$



Figur 4.9: Anpassningen till den första piken är bättre då $\sigma_{h,s}$ avviker från noll. Den blåa kurvan är vikterna som användes.

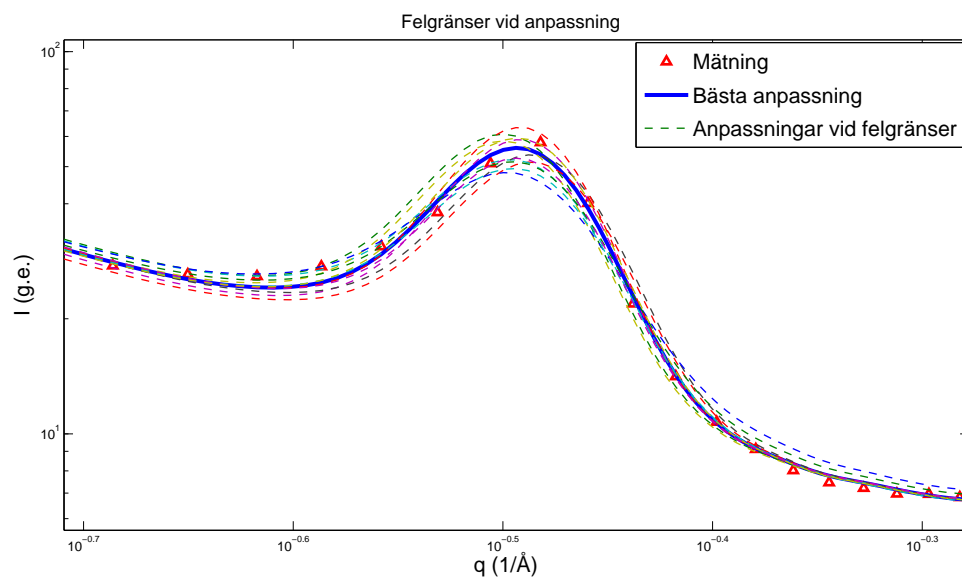
4.3.4 Felgränser för anpassningarna

Anpassningarna utfördes med “Nelder-Mead” och “Trust-Region reflective” algoritmerna⁷. För att uppskatta felgränserna för en parameter ändrades denna stegvis medan resten av parametrarna anpassades på nytt. Felgränsen för en parameter bestämdes då någondera av de följande uppfylldes:

1. Den nya anpassningen har ett minimum som är 1,2 gånger så stort som den bästa anpassningen.
2. För att nå ett nytt minimum måste en annan parameter vara tre gånger så stor som sitt gamla värde.

Det andra kravet hindrar anpassningen att flytta till ett annat minimum. Dessa felgränser är inte väldefinierade likt standardavvikelser, men de ger en bild av osäkerheterna av parametrarna. De verkar pålitligare än de visuella uppskattningar som Pizzey et al. [27] utförde för att bestämma felgränser.

⁷I MATLAB funktionerna “fminsearch” och “lsqnonlin”. Båda tillhör Optimization Toolbox-paketet.



Figur 4.10: Illustration av felgränserna vid anpassning.

5 Material

Alla prov framställdes av Pirkko Hölttä vid institutionen för kemi i Helsingfors universitet.

5.1 Diffraktion

Rent, obehandlat MX-80 bentonitpulver från Wyoming undersöktes med diffraktion. Pulvret hade en stor variation i kornstorleken och de största kornen kunde lätt ses med blotta ögat och var hundratals mikrometer i diameter. Som provhållare användes metallringar med inre diametern 5 mm och tjockleken 1 mm. Pulvret hölls på plats i dessa med filmer av mylar eller polypropen.

5.2 Lågvinkelspridning

Två olika provsamlingar undersöktes med lågvinkelspridning.

Den första samlingen bestod av fyra prov av bentonit blandat i olika lösningar av varierande jonstyrka. Blandningarna stod i provrör i c. en månad vilket gjorde att de separerade beroende på partiklarnas storlek i tre olika lager: genomskinligt lager, gelliknande lager och suspension. Efter detta togs två prov från det gelliknande lagret medan ett tredje prov togs från det gelliknande lagret i en myligen omskakad blandning. Det fjärde provet var bentonit blandat i milli-q vatten, d.v.s. mycket rent vatten utan katjoner. Se tabell 5.1 för en lista av proven.

Prov	Beskrivning	Lösningens jonstyrka (M=mol/l)
1	Från gelliknande lagret i en blandning med OLSO-vatten	0,001
2	Från gelliknande lagret i en omskakad blandning med OLSO-vatten	0,015
3	Från gelliknande lagret i en blandning med OLSO-vatten	0,01
4	Bentonitkolloid i milli-q vatten	0

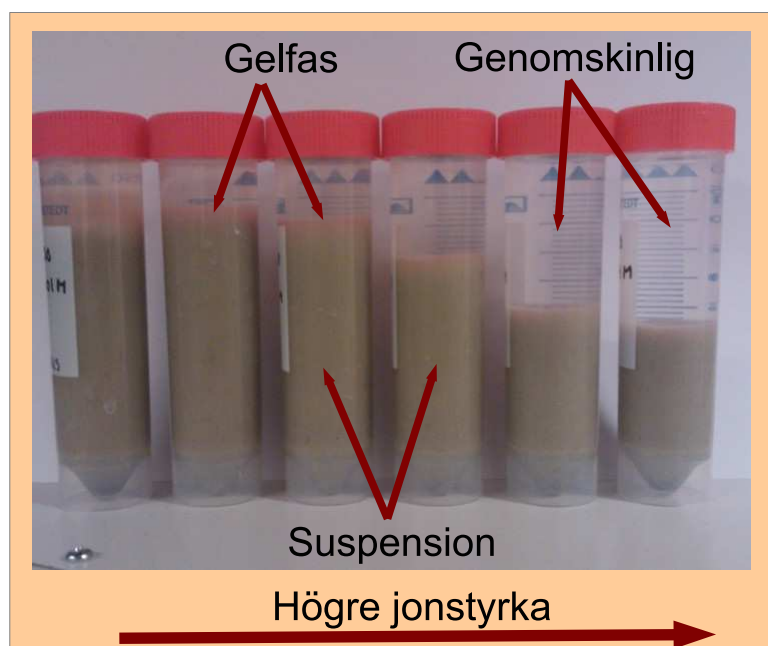
Tabell 5.1: Första provsamlingen.

OLSO-vatten är en representation av grundvattnet i Olkiluoto. I tabell 5.2 är de viktigaste komponenterna tabulerade.

Jon	Densitet (mg/l)
Na ⁺	4800
Ca ²⁺	4000
Cl ⁻	14600

Tabell 5.2: De viktigaste grundämnena i OLSO-vatten vid pH 7,2 [38].

För att närmare studera de olika faserna som bildas beslöt man efter den första provsamlingen att framställa nya prov. Institutionen för kemi framställde tre lösningstyper med 6 olika jonstyrkor. Varje lösning blandades med 2 g bentonit i 50 ml provrör och stod sedan i flera veckor. Efter detta togs prov från suspensionen, gelfasen och den genomskinliga fasen. Se figur 5.1 för en bild av blandningarna och tabell 5.3 för en komplett provlista. Proven från båda samlingarna placerades likt diffraktionsexperimenten i metallringar med inre diametern 5 mm och tjockleken 1 mm. Proven hölls på plats med tunna filmer av polypropen.



Figur 5.1: OSLO-vattenblandningar från andra provsamlingen. Jonstyrkan ökar högerut.

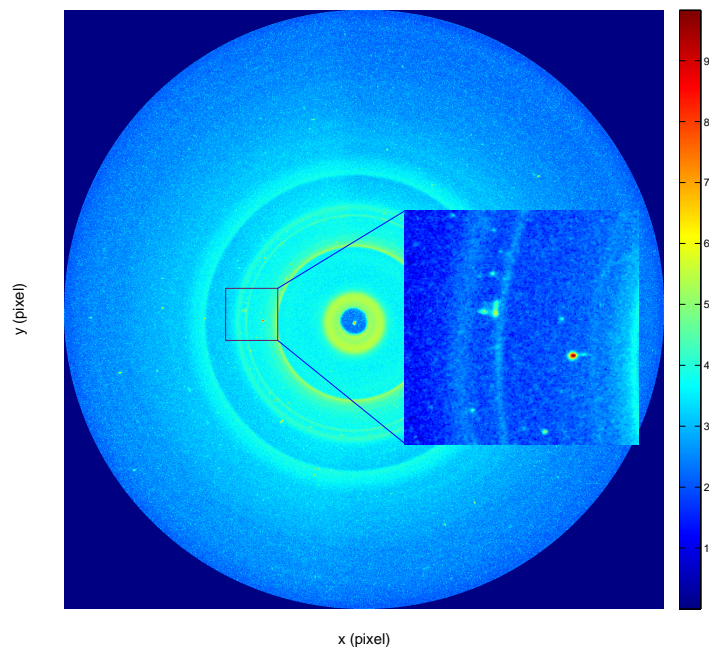
Prov	Lösning	Fas	Jonstryka (M=mol/l)	Prov	Lösning	Fas	Jonstryka (M=mol/l)
5	Na	G	0,001	29	Na	GEL	0,001
6	Ca	G	0,001	30	Na	GEL	0,005
7	OLSO	G	0,01	31	Na	GEL	0,01
8	Na	G	0,01	32	Na	GEL	0,02
9	OLSO	G	0,03	33	Na	GEL	0,03
10	Destillerat vatten	-	-	34	Na	GEL	0,04
11	Na	SUS	0,001	35	Ca	GEL	0,001
12	Na	SUS	0,005	36	Ca	GEL	0,005
13	Na	SUS	0,01	37	Ca	GEL	0,01
14	Na	SUS	0,02	38	Ca	GEL	0,02
15	Na	SUS	0,03	39	Ca	GEL	0,03
16	Na	SUS	0,04	40	Ca	GEL	0,04
17	Ca	SUS	0,001	41	OLSO	GEL	0,001
18	Ca	SUS	0,005	42	OLSO	GEL	0,005
19	Ca	SUS	0,01	43	OLSO	GEL	0,01
20	Ca	SUS	0,02	44	OLSO	GEL	0,02
21	Ca	SUS	0,03	45	OLSO	GEL	0,03
22	Ca	SUS	0,04	46	OLSO	GEL	0,04
23	OLSO	SUS	0,001				
24	OLSO	SUS	0,005				
25	OLSO	SUS	0,01				
26	OLSO	SUS	0,02				
27	OLSO	SUS	0,03				
28	OLSO	SUS	0,04				

Tabell 5.3: Andra provsamlingen. G = genomsnittlig fas, GEL = gelliknande lagret, SUS = suspension.

6 Resultat

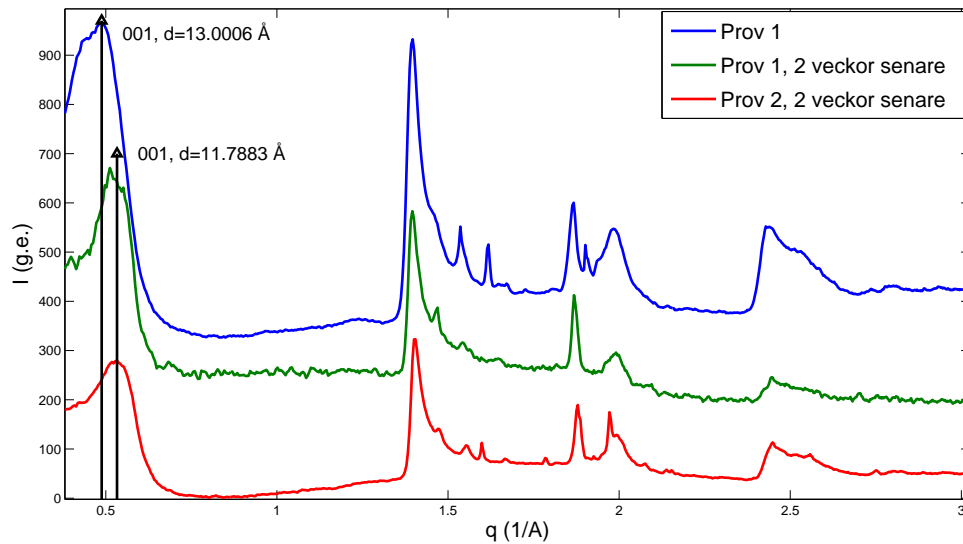
6.1 Diffraction

MX-80 pulvret studerades vid två olika tidpunkter. Den första mätningen utfördes direkt efter att pulvret anlände och den andra c. två veckor senare.



Figur 6.1: Första diffraktionsmätningen av MX-80 bentonitpulver. Skalan för intensiteten är logaritmisk.

I figur 6.1 syns klart enskilda punkter vilka kommer från stora kristaller i pulvret. Punkterna faller inte alltid på ringar vilket betyder att pulvret inte är idealiskt, d.v.s. alla orienteringar av alla kristaller är inte närvarande. Detta skulle göra det jobbigt att bestämma vilka pikar sprids från vilka plan. I dessa mätningar räcker det dock att bestämma avståndet mellan montmorillonitskivorna i staplarna. Detta avstånd kan lösas från positionen av (001) planets pik. Dess position ger avståndet enligt $d = 2\pi/q_{pik}$. Denna pik är lätt att känna igen då den är alltid närvarande och har ett betydligt lägre q -värde än andra pikar.



Figur 6.2: Intensiteten som funktion av spridningsvektorn. Intensiteten är given i godtyckliga enheter och kurvorna är separerade från varandra för att göra figuren klarare.

Spridningen från de olika mätningarna är ritad som en funktion av spridningsvektorn i figur 6.2. Alla mätningar visar pika som inte existerar i de andra mätningarna, vilket vidare visar hur oidealiskt pulvret är. Dessa pika är inte nödvändigtvis från montmorillonit utan de kommer även från sidomineraler. 002-piken från montmorillonit är inte synlig p.g.a. variationer i stapelstrukturen, t.ex. främmande mineralskivor och variationer i tjockleken av lagren mellan skivorna. Detta gör också den första piken osymmetrisk.

Från positionen av 001-piken är det klart att avståndet mellan skivorna har minskat under de två veckorna mellan mätningarna. Pulvret har torkat och en del av lösningen (vatten) mellan skivorna har avdunstat. Baserat på data från litteraturen [39, 40], skulle det längre avståndet motsvara en relativ luftfuktighet på c. 40 % och det kortare c. 20 %. Det uppstår en viss hysteres vid torkning och fuktning av montmorillonit vilket gör att avstånden inte har entydiga motsvarigheter i luftfuktighet. Den senare luftfuktigheten stämmer dock överens med omständigheterna vid mätningarna då luftfuktigheten var c. 25 %.

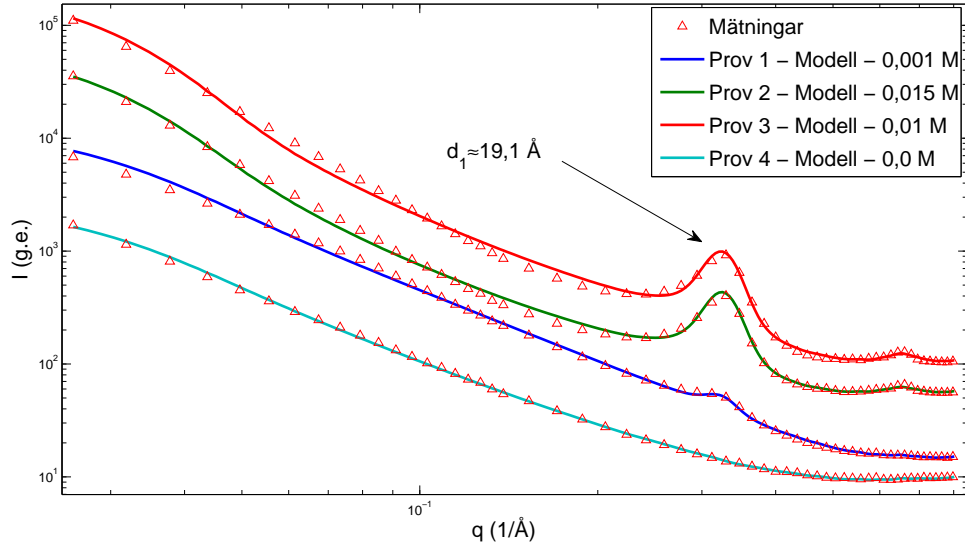
Ett annat intressant fenomen är hur pika som är på samma ställe i båda mätningarna av prov 1, d.v.s. pika som inte involverar reflektioner med l -indexet, inte är på exakt samma ställe för prov 2. Detta beror troligen på rotationen av skivorna i 001-riktningen. Då skivorna är slumpmässigt roterade uppfylls kriteriet för $(hk0)$ reflektioner endast i enskilda skivor, d.v.s. spridning sker endast från en enhetscell. Reflektionerna $(hk0)$ blir då utspridda i den reciproka rymden (jfr Scherrers ekvation) och det uppstår cylindrar längs c^* -riktningen i stället för diskreta punkter. Detta gör att pikarna inte nödvändigtvis

har maximum på samma ställe och att det uppstår axlar högerut [13, kapitel 10], se t.ex. 200-piken vid $q \approx 2,4 \text{ 1/\AA}$. Dessutom är kompositionen av montmorillonit inte unik då olika mängder magnesium, aluminium och järn finns i kristallstrukturen, vilket ändrar på enhetscellernas dimensioner.

6.2 Låginkelspridning - första provsamlingen

Alla grafer är ritade utan subtraktion av vattenbakgrunden.

6.2.1 Mättningsresultat



Figur 6.3: Mätningar och anpassningar till dessa med den teoretiska modellen. Kurvorna har separerats för att göra bilden klarare.

	Prov 1	Prov 2	Prov 3	Prov 4
	GEL	GEL	GEL	-
	0,001 M	0,015 M	0,01 M	0,0 M
Potensbeteende	-2,43	-2,84	-2,95	-2,11
d_1	$19,39 \pm 0,04 \text{ Å}$	$19,07 \pm 0,01 \text{ Å}$	$19,05 \pm 0,01 \text{ Å}$	-
M	$6,5 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,1$	-

Tabell 6.1: Värderna från anpassningar av Lorentzfunktioner och Scherrers ekvation. Anpassningarna gjordes utan subtraktion av vattenbakgrund.

Piken vid $q = 0,352 \text{ 1/\AA}$ tyder på att montmorillonitskivorna formar staplar med den kombinerade tjockleken av vatten- och montmorillonitlagren $d_1 = h + s = 2\pi/q \sim 19,1$

Å. Detta avstånd är typiskt för montmorillonit i lösningar av flervärdiga joner [7], vilket betyder att kalciumjonerna i OLSO-vattnet dominerar växelverkan mellan skivorna. I prov 1, vilken är den svagaste lösningen, är piken mycket svag. Detta beror troligen på att endast få staplar är närvarande och de flesta skivorna är enskilda. I prov 4, som har milli-q vatten som lösning, syns inga strukturer.

För att utföra Porodanalys anpassades till mätningssdanen före piken ($q = 0,07 - 0,12$ $1/\text{\AA}$) potensfunktioner av typen $I \propto q^a$. För slumpmässigt orienterade, oändligt tunna skivor gäller $a = -2$ [22, 30] vilket prov 4 närmar sig. Prov 2 och 3 avviker klart från $a = -2$ vilket är typiskt för stapelstrukturer [27]. Prov 1 befinner sig mellan dessa värden, vilket tyder på att både enskilda skivor och staplar är närvarande.

Då den instrumentella effekten ($\Delta q = 0,0260$ $1/\text{\AA}$) tas i beaktande ger Scherrers ekvation medelvärde för tjockleken av staplarna som c. 170 Å och 160 Å för prov 2 respektive prov 3. Detta motsvarar 8-9 skivor. Det är dock viktigt att skilja mellan de spridande strukturerna och stapelstorleken. Staplarna kan i verkligheten vara större än Scherrers ekvation förutspår p.g.a. variationer i tjocklekarna av de olika lagren. Variationerna verkar dock vara små då den andra piken är synlig. Detta verkar logiskt då staplarna är omringade av mer eller mindre identisk lösning och transporten inte är förhindrad av porer som i torr bentonit. För att få noggrannare resultat om strukturen av partiklarna krävs att den teoretiska modellen anpassas till mätningssdanen.

6.2.2 Anpassningar

Anpassningarna för de fyra proven är ritade i figur 6.3 och parametrarnas värden finns i tabell 6.2.

Parameter	Prov 1 GEL 0,001 M	Prov 2 GEL 0,015 M	Prov 3 GEL 0,01 M	Prov 4 - 0,0 M
h	$6,5 \pm 0,7$ Å	$6,7 \pm 0,8$ Å	$6,7 \pm 0,8$ Å	6 ± 2 Å
σ_h	$1,7 \pm 1,0$ Å	$1,6 \pm 1,0$ Å	$1,6 \pm 1,0$ Å	$2,5 \pm 0,5$ Å
s	$12,8 \pm 1,2$ Å	$12,4 \pm 0,8$ Å	$12,4 \pm 0,8$ Å	-
σ_s	1 ± 2 Å	1 ± 2 Å	$1 \pm 1,5$ Å	-
$\langle M \rangle$	$13,9 \pm 1,5$	$9,3 \pm 1,5$	$7,4 \pm 2,0$	-
x	$0,99 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,05$	1,0
f	2,830	1,733	1,968	0,349

Tabell 6.2: Parametrarna för de bästa anpassningarna med den teoretiska modellen.

Tabell 6.2 visar att andelen enskilda skivor minskar från 99 % till 79 % då jonstyrkan stiger från 0,001 M till 0,01 M. Förvånande nog sker ingen ändring mellan 0,01 M och 0,015 M. Storleken av staplarna är störst i 0,001 M lösningen vilket verkar ologiskt. Detta beror troligen på att då andelen enskilda skivor är stor är modellen inte vidare känslig för stapelstorleken. Andelen staplar är större i prov 2 och 3 och då är stapelstorleken mer lik anpassningarna med Scherrers ekvation.

Tjockleken av lerskivorna rör sig runt 6,7 Å vilket är långt från det teoretiska värdet av c. 9,5 – 10 Å [3, 32]. Det finns flera orsaker till denna skillnad:

- Spridningen sker på grund av ändringar i elektrondensiteten, men var denna ändring sker är inte klart definierat. Ändringen påverkas av atomerna vid gränssytan, d.v.s. av dubbelskiktet i lösningen.
- Vattenbakgrunden underskattas möjligen vid låga q -värden då den anpassas till spridningen vid större q -värden. Detta ändrar aningen på potensbeteendet, vilket påverkar anpassningen av h .
- Montmorillonitskivorna är inte rigida objekt utan böjs i lösningen p.g.a. det stora förhållandet mellan diameter och tjocklek [8]. Staplarna böjs då också och lerskivornas gräns utsätts för olika spänningar.

Varken tjocklekarna av de olika lagren eller deras standardavvikelser verkar vara beroende av jonstyrkan.

6.3 Låginkelspridning - andra provsamlingen

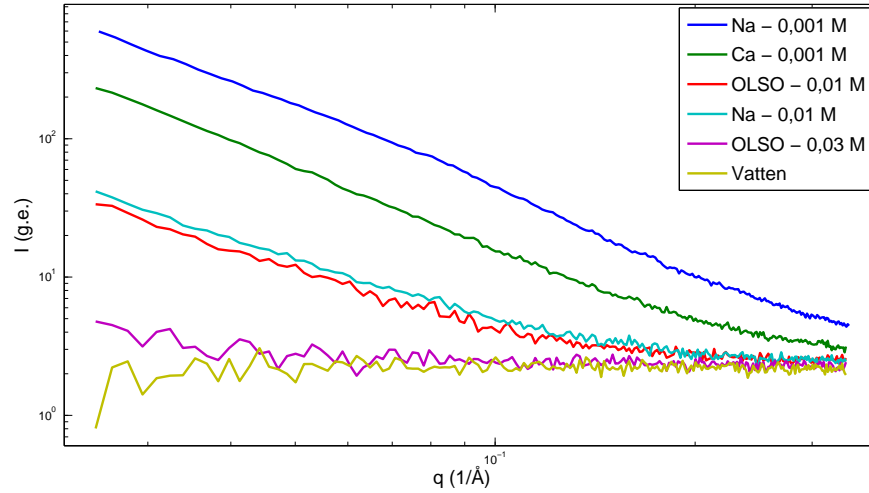
Problemen med subtraktionen av vattenbakgrunden blev värre för en del av proven i den andra samlingen. På grund av detta har bakgrunden inte blivit subtraherad från figurerna i detta kapitel. På grund av den stora mängden prov utfördes mätningarna i fyra olika uppsättningar. Dessa mätningar skedde under två månader.

6.3.1 Den genomskinliga fasen

	Prov 5	Prov 6	Prov 7	Prov 8	Prov 9	Prov 10
Lösning	Na	Ca	OLSO	Na	OLSO	Vatten
I	0,001 M	0,001 M	0,01 M	0,01 M	0,03 M	-
Potensbeteende	-1,75	-1,99	-1,46	-1,54	-0,43	0,32

Tabell 6.3: Prov från den genomskinliga fasen.

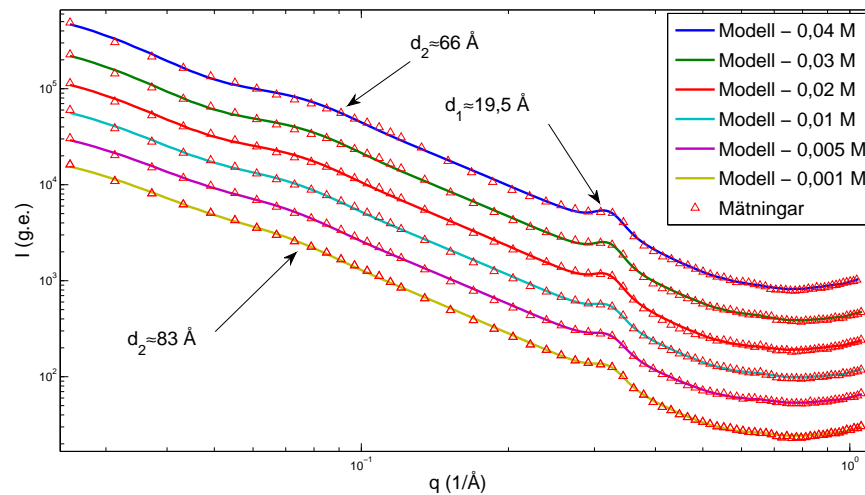
Från den genomskinliga fasen togs 5 prov vilka är tabulerade i tabell 6.3. Dessutom inkluderades ett prov av rent vatten för jämförelse. Orsaken till att så få prov togs var att det blev uppenbart att mängden bentonit snabbt minskar med ökande jonstyrka.



Figur 6.4: Spridningen från prov från den genomskinliga fasen.

Enligt figur 6.4 minskar mängden bentonit i den genomskinliga fasen med ökande jonstyrka. I OLSO 0,03 M verkar all montmorillonit vara samlad i de andra faserna. Det gjordes inga anpassningar med den teoretiska modellen eftersom detta inte skulle ge någon ny information.

6.3.2 Natriumlösning - suspension



Figur 6.5: Mätningar och anpassningar av prov från suspensionen i natriumlösningarna.

Modellen visade sig vara okänslig till ändringar i $\langle M_2 \rangle$ och x_1 . Detta gjorde att modellen gav ofysikaliska resultat, t.ex. $\langle M_2 \rangle > 20$. För att hindra detta begränsades $\langle M_2 \rangle$ till 2-3 skivor, enligt anpassningarna med Scherrers ekvation, se tabell 6.4.

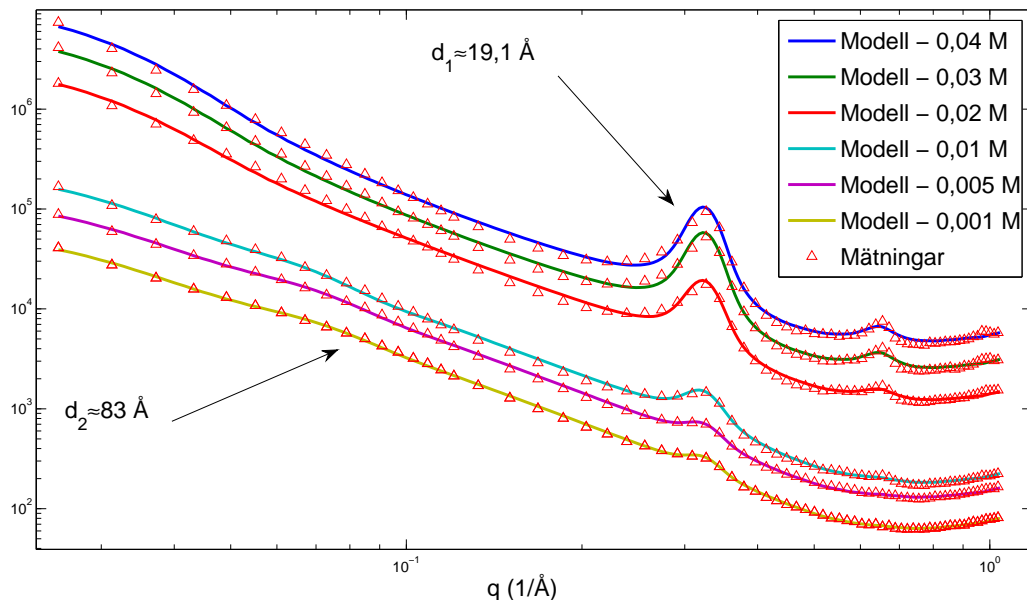
Prov	Prov 11	Prov 12	Prov 13	Prov 14	Prov 15	Prov 16
Lösn.-fas	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
Potensbeteende	-2,00	-1,96	-1,90	-1,84	-1,80	-1,80
d_1	19,54 $\pm 0,05$ Å	19,56 $\pm 0,05$ Å	19,54 $\pm 0,05$ Å	19,56 $\pm 0,05$ Å	19,51 $\pm 0,05$ Å	19,48 $\pm 0,06$ Å
M_1	$6,1 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$
d_2	83 ± 1 Å	80 ± 1 Å	75 ± 1 Å	71 ± 1 Å	68 ± 1 Å	66 ± 1 Å
M_2	$1,7 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$

Tabell 6.4: Resultat av anpassningar med Lorentzfunktioner till suspensionen (SUS) i natriumlösningarna.

Prov	Prov 11	Prov 12	Prov 13	Prov 14	Prov 15	Prov 16
Lösn.-fas	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS	Na-SUS
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
h	$6,8 \pm 0,4$ Å	$6,4 \pm 0,5$ Å	$6,4 \pm 0,4$ Å	$7,2 \pm 0,2$ Å	$6,5 \pm 0,1$ Å	$7,3 \pm 0,1$ Å
σ_h	$2,1 \pm 1,0$ Å	$2,2 \pm 1,0$ Å	$1,3 \pm 0,5$ Å	$1,6 \pm 1,0$ Å	$1,6 \pm 1,0$ Å	0 ± 2 Å
s	$12,6 \pm 0,5$ Å	$12,9 \pm 0,5$ Å	$13,0 \pm 0,5$ Å	$12,3 \pm 0,4$ Å	$12,9 \pm 0,5$ Å	$12,1 \pm 0,5$ Å
σ_s	1 ± 2 Å	1 ± 2 Å	1 ± 2 Å	$1,9 \pm 0,4$ Å	$1,7 \pm 1,0$ Å	$2,5 \pm 1,0$ Å
s_2	76 ± 8 Å	74 ± 6 Å	71 ± 5 Å	67 ± 4 Å	66 ± 4 Å	64 ± 4 Å
σ_{s2}	30 ± 7 Å	30 ± 7 Å	29 ± 5 Å	29 ± 3 Å	27 ± 3 Å	28 ± 3 Å
$\langle M_1 \rangle$	13 ± 8	13 ± 8	12 ± 8	14 ± 7	14 ± 7	14 ± 4
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
x	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,3$
x_1	$0,04 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02$
f	0,570	0,591	0,601	0,749	0,929	1,206

Tabell 6.5: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till suspensionen (SUS) i natriumlösningarna.

6.3.3 Kalciumlösning - suspension



Figur 6.6: Mätningar och anpassningar av prov från suspensionen (SUS) i kalciumlösningarna.

Anpassningarna till proven 17-19 uppförde sig likt anpassningarna till natriumlösningen. För att få trovärdiga resultat begränsades $\langle M_1 \rangle$ till 11-12 skivor och $\langle M_2 \rangle$ till 3 skivor. Dessa begränsningar baserade sig på anpassningarna av Scherrers ekvation samt anpassningarna till proven 20-22 vilka gjordes utan begränsningar.

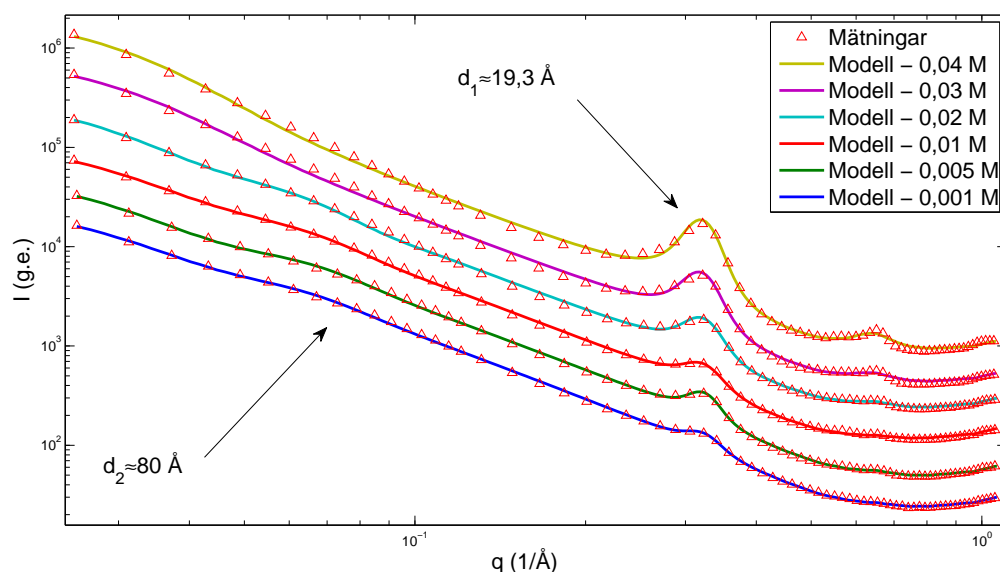
Prov	Prov 17	Prov 18	Prov 19	Prov 20	Prov 21	Prov 22
Lösn.-fas	Ca-SUS	Ca-SUS	Ca-SUS	Ca-SUS	Ca-SUS	Ca-SUS
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
Potensbeteende	-2,00	-1,96	-1,90	-1,84	-1,80	-1,80
d_1	19,39 $\pm 0,04$ Å	19,37 $\pm 0,04$ Å	19,35 $\pm 0,03$ Å	19,18 $\pm 0,02$ Å	19,12 $\pm 0,01$ Å	19,13 $\pm 0,01$ Å
M_1	$6,6 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,2$
d_2	83 ± 1 Å	90 ± 1 Å	99 ± 2 Å	-	-	-
M_2	$1,61 \pm 0,06$	$1,59 \pm 0,06$	$1,72 \pm 0,06$	-	-	-

Tabell 6.6: Resultat av anpassningar med Lorentzfunktioner till suspensionen (SUS) i kalciumlösningarna.

Prov Lös.-fas I (mol/l)	Prov 17 Ca-SUS 0,001 M	Prov 18 Ca-SUS 0,005 M	Prov 19 Ca-SUS 0,01 M	Prov 20 Ca-SUS 0,02 M	Prov 21 Ca-SUS 0,03 M	Prov 22 Ca-SUS 0,04 M
h	$7,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$	$7,3 \pm 0,3 \text{ \AA}$	$7,1 \pm 0,4 \text{ \AA}$	$6,9 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$6,9 \pm 0,4 \text{ \AA}$	$7,0 \pm 0,4 \text{ \AA}$
σ_h	$1 \pm 2 \text{ \AA}$	$2 \pm 2 \text{ \AA}$	$1 \pm 2 \text{ \AA}$	$1,3 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,2 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,2 \pm 1,0 \text{ \AA}$
s	$11,8 \pm 0,8 \text{ \AA}$	$12 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,2 \pm 0,6 \text{ \AA}$	$12,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$
σ_s	$2,2 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,0 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,1 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,4 \pm 1,0 \text{ \AA}$
s_2	$78 \pm 7 \text{ \AA}$	$83 \pm 9 \text{ \AA}$	$91 \pm 14 \text{ \AA}$	-	-	-
σ_{s_2}	$28 \pm 7 \text{ \AA}$	$26 \pm 8 \text{ \AA}$	$23 \pm 11 \text{ \AA}$	-	-	-
$\langle M_1 \rangle$	12 ± 9	12 ± 9	11 ± 9	10 ± 2	11 ± 2	11 ± 2
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	-	-	-
x	$0,62 \pm 0,13$	$0,68 \pm 0,14$	$0,73 \pm 0,16$	$0,89 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,05$
x_1	$0,05 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,08$	-	-	-
f	0,773	1,007	2,018	6,062	7,310	7,477

Tabell 6.7: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till suspensionen (SUS) i kalciumlösningarna.

6.3.4 OLSO-vattenlösning - suspension



Figur 6.7: Mätningar och anpassningar av prov från suspensionen (SUS) i OLSO-vattenlösningar.

För att få fysikaliskt trovärdiga resultat från proven 23-26, begränsades $\langle M_1 \rangle$ till 11 skivor och $\langle M_2 \rangle$ till 3 skivor. Dessa begränsningar baserade sig på anpassningarna av Scherrers ekvation samt anpassningarna till proven 27-28 vilka gjordes utan begränsningar.

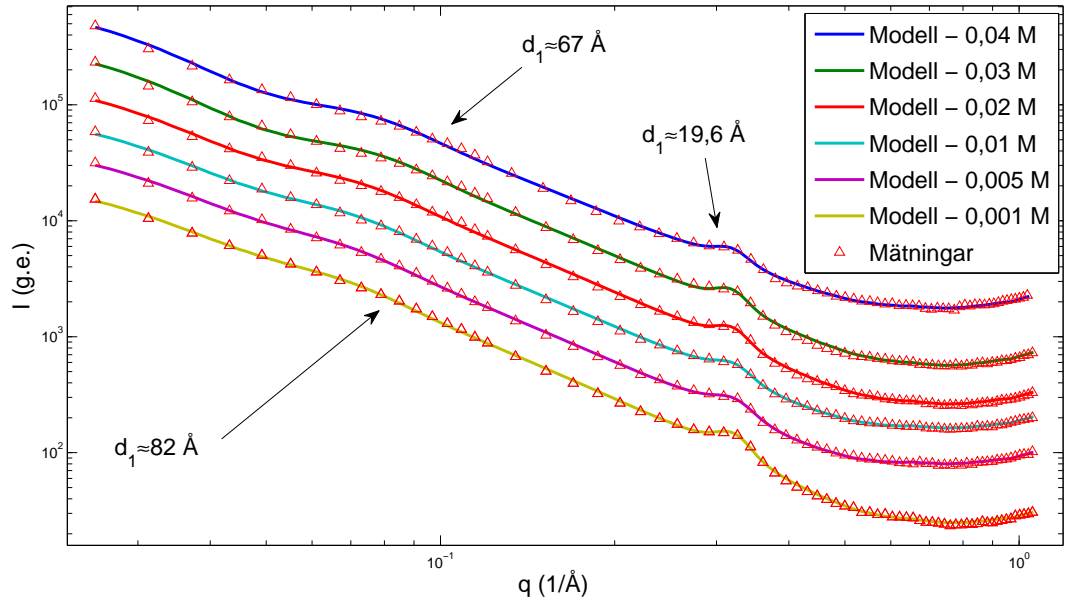
Prov	Prov 23	Prov 24	Prov 25	Prov 26	Prov 27	Prov 28
Lösn.-fas	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
Potensbeteende	-1,99	-1,98	-2,08	-2,23	-2,45	-2,54
d_1	19,42 $\pm 0,04$ Å	19,34 $\pm 0,03$ Å	19,44 $\pm 0,03$ Å	19,38 $\pm 0,03$ Å	19,46 $\pm 0,02$ Å	19,38 $\pm 0,02$ Å
M_1	$7,4 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$
d_2	83 ± 1 Å	80 ± 1 Å	89 ± 1 Å	93 ± 1 Å	114 ± 4 Å	128 ± 10 Å
M_2	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$

Tabell 6.8: Resultat av anpassningar med Lorentzfunktioner till suspensionen (SUS) i OLSO-vattenlösningar.

Prov	Prov 23	Prov 24	Prov 25	Prov 26	Prov 27	Prov 28
Lösn.-fas	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS	OLSO-SUS
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
h	$6,8 \pm 0,3$ Å	$6,8 \pm 0,3$ Å	$7,0 \pm 0,4$ Å	$6,5 \pm 0,6$ Å	$6,6 \pm 0,5$ Å	$6,4 \pm 0,5$ Å
σ_h	$1,9 \pm 1,0$ Å	$1,8 \pm 1,0$ Å	$2,0 \pm 1,0$ Å	$2,1 \pm 1,0$ Å	$2,0 \pm 0,5$ Å	$1,9 \pm 1,0$ Å
s	$12,5 \pm 0,5$ Å	$12,5 \pm 0,4$ Å	$12,3 \pm 0,5$ Å	$12,7 \pm 0,5$ Å	$12,9 \pm 0,5$ Å	$13,0 \pm 0,5$ Å
σ_s	2 ± 2 Å	$1,3 \pm 1,0$ Å	$1,8 \pm 1,0$ Å	$1,5 \pm 1,0$ Å	$1,3 \pm 1,0$ Å	$1,2 \pm 1,0$ Å
s^2	78 ± 6 Å	77 ± 7 Å	84 ± 9 Å	89 ± 13 Å	-	-
σ_{s^2}	28 ± 7 Å	29 ± 6 Å	27 ± 8 Å	22 ± 6 Å	-	-
$\langle M_1 \rangle$	11 ± 10	11 ± 10	11 ± 10	11 ± 10	12 ± 3	$13 \pm 0,5$
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	-	-
x	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$0,93 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,04$
x_1	$0,05 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,05$	-	-
f	0,567	0,767	0,932	1,835	4,504	5,140

Tabell 6.9: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till suspensionen (SUS) i OLSO-vattenlösningar.

6.3.5 Natriumlösning - gelliknande lagret



Figur 6.8: Mätningar och anpassningar av prov från det gelliknande lagret (GEL) i natriumlösningarna.

$\langle M_2 \rangle$ begränsades till 3 skivor för proven 29-34 för att få meningsfulla resultat. Begränsningen är baserad på anpassningen av Scherrers ekvation.

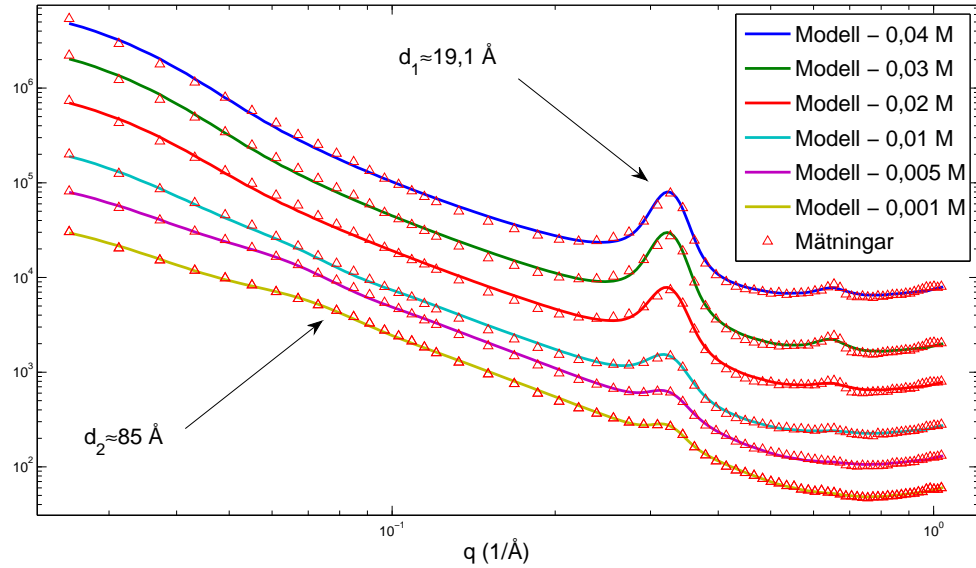
Prov	Prov 29	Prov 30	Prov 31	Prov 32	Prov 33	Prov 34
Lösn.-fas	Na-GEL	Na-GEL	Na-GEL	Na-GEL	Na-GEL	Na-GEL
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
Potensbeteende	-1,97	-1,95	-1,88	-1,83	-1,76	-1,74
d_1	19,54 $\pm 0,04$ Å	19,55 $\pm 0,05$ Å	19,63 $\pm 0,06$ Å	19,65 $\pm 0,06$ Å	19,64 $\pm 0,06$ Å	19,7 $\pm 0,08$ Å
M_1	$7,0 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,6$	$7,4 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,6$
d_2	82 ± 1 Å	81 ± 1 Å	79 ± 1 Å	75 ± 1 Å	68 ± 1 Å	67 ± 1 Å
M_2	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$

Tabell 6.10: Resultat av anpassningar med Lorentzfunktioner till prov från det gelliknande lagret (GEL) i natriumlösningarna.

Prov Lös.-fas I (mol/l)	Prov 29 Na-GEL 0,001 M	Prov 30 Na-GEL 0,005 M	Prov 31 Na-GEL 0,01 M	Prov 32 Na-GEL 0,02 M	Prov 33 Na-GEL 0,03 M	Prov 34 Na-GEL 0,04 M
h	$7,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$	$6,8 \pm 0,4 \text{ \AA}$	$6,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$7,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$	$7,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$	$7,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$
σ_h	$1,8 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$2,3 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,4 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$0 \pm 2 \text{ \AA}$	$0 \pm 2 \text{ \AA}$
s	$12,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,4 \pm 0,4 \text{ \AA}$	$12,9 \pm 0,6 \text{ \AA}$	$12,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,3 \pm 1,2 \text{ \AA}$	$12,5 \pm 0,8 \text{ \AA}$
σ_s	$1,7 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2 \pm 2 \text{ \AA}$	$2 \pm 2 \text{ \AA}$	$2 \pm 2 \text{ \AA}$	$2,3 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$
s_2	$76 \pm 8 \text{ \AA}$	$74 \pm 4 \text{ \AA}$	$71 \pm 4 \text{ \AA}$	$68 \pm 4 \text{ \AA}$	$63 \pm 3 \text{ \AA}$	$64 \pm 4 \text{ \AA}$
σ_{s_2}	$31 \pm 3 \text{ \AA}$	$31 \pm 2 \text{ \AA}$	$30 \pm 2 \text{ \AA}$	$30 \pm 4 \text{ \AA}$	$28 \pm 2 \text{ \AA}$	$28 \pm 2 \text{ \AA}$
$\langle M_1 \rangle$	12 ± 8	13 ± 7	14 ± 7	14 ± 7	14 ± 7	14 ± 7
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
x	$0,3 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,4$
x_1	$0,05 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
f	0,725	0,428	0,497	0,725	1,036	1,041

Tabell 6.11: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till det gelliknande lagret i natriumlösningarna.

6.3.6 Kalciumlösning - gelliknande lagret



Figur 6.9: Mätningar och anpassningar av prov från det gelliknande lagret i kalciumlösningarna.

För proven 35-37 begränsades $\langle M_1 \rangle$ till 9-10 skivor och $\langle M_2 \rangle$ till 3 skivor. Begränsningarna baserade sig på anpassningarna av Scherrers ekvation samt anpassningarna till proven 38-40, vilka gjordes utan begränsningar.

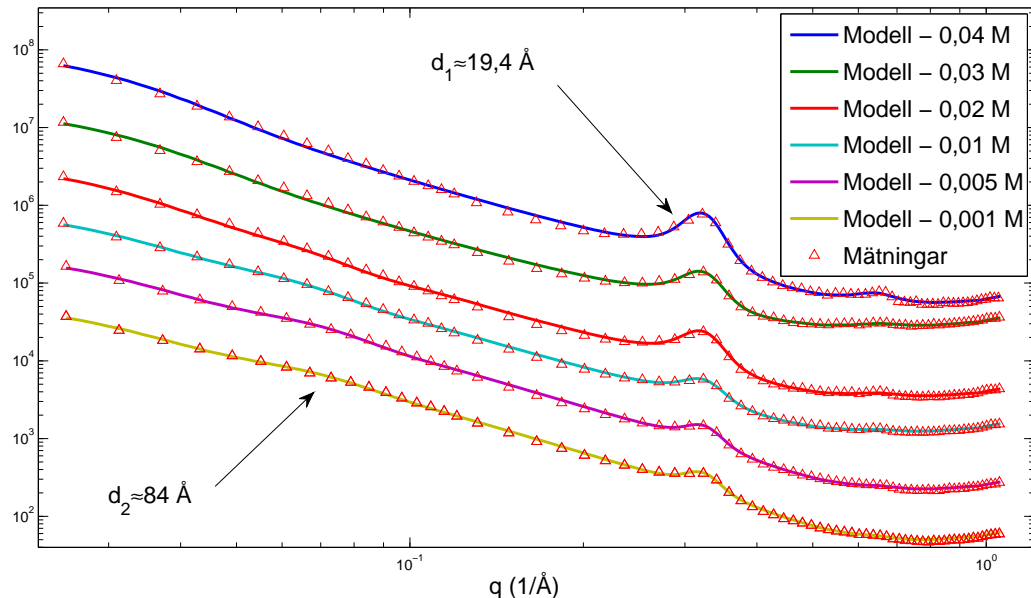
Prov Lös.-fas I (mol/l)	Prov 35 Ca-GEL 0,001 M	Prov 36 Ca-GEL 0,005 M	Prov 37 Ca-GEL 0,01 M	Prov 38 Ca-GEL 0,02 M	Prov 39 Ca-GEL 0,03 M	Prov 40 Ca-GEL 0,04 M
Potens- beteende	-2,01	-2,22	-2,45	-2,59	-2,70	-2,69
d_1	19,36 $\pm 0,04$ Å	19,28 $\pm 0,02$ Å	19,30 $\pm 0,03$ Å	19,19 $\pm 0,02$ Å	19,14 $\pm 0,01$ Å	19,10 $\pm 0,01$ Å
M_1	$6,8 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,3$
d_2	$84,7 \pm 1,2$ Å	120 ± 20 Å	125 ± 8 Å	-	-	-
M_2	$1,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	-	-	-

Tabell 6.12: Resultat från anpassningar med Lorentzfunktioner till prov från det gelliknande lagret i kalciumlösningarna.

Prov Lös.-fas I (mol/l)	Prov 35 Ca-GEL 0,001 M	Prov 36 Ca-GEL 0,005 M	Prov 37 Ca-GEL 0,01 M	Prov 38 Ca-GEL 0,02 M	Prov 39 Ca-GEL 0,03 M	Prov 40 Ca-GEL 0,04 M
h	$7,3 \pm 0,3$ Å	$7,4 \pm 0,5$ Å	$6,9 \pm 0,8$ Å	$6,9 \pm 0,5$ Å	$6,8 \pm 0,5$ Å	$6,8 \pm 0,5$ Å
σ_h	1 ± 2 Å	2 ± 2 Å	$2,1 \pm 1,0$ Å	$1,5 \pm 1,0$ Å	$1,4 \pm 1,0$ Å	$1,4 \pm 1,0$ Å
s	$12,0 \pm 0,5$ Å	$11,8 \pm 0,8$ Å	$12,2 \pm 0,8$ Å	$12,4 \pm 0,5$ Å	$12,5 \pm 0,5$ Å	$12,4 \pm 0,5$ Å
σ_s	$2,1 \pm 1,0$ Å	$2,1 \pm 1,0$ Å	$1,6 \pm 2$ Å	$1,6 \pm 1,0$ Å	$1,5 \pm 1,0$ Å	$1,4 \pm 1,0$ Å
s^2	82 ± 9 Å	98 ± 16 Å	103 ± 17 Å	-	-	-
σ_{s^2}	28 ± 8 Å	27 ± 11 Å	23 ± 15 Å	-	-	-
$\langle M_1 \rangle$	10 ± 10	9 ± 9	9 ± 2	10 ± 2	10 ± 2	11 ± 2
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	-	-	-
x	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,2$	$0,87 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,05$
x_1	$0,06 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,14$	-	-	-
f	0,947	1,597	2,767	4,483	6,360	4,799

Tabell 6.13: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till det gelliknande lagret i natriumlösningarna.

6.3.7 OLSO-vattenlösning - gelliknande lagret



Figur 6.10: Mätningar och anpassningar av prov från det gelliknande lagret i OLSO-vattenlösningarna.

För att få fysikaliskt trovärda resultat från proven 41-44 begränsades $\langle M_1 \rangle$ till 11 skivor och $\langle M_2 \rangle$ till 3 skivor. Dessa begränsningar baserade sig på anpassningarna av Scherrers ekvation och anpassningarna till proven 45-46 vilka gjordes utan begränsningar.

Prov	Prov 41	Prov 42	Prov 43	Prov 44	Prov 45	Prov 46
Lösn.-fas	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
Potensbeteende	-2,01	-2,09	-2,17	-2,38	-2,33	-2,48
d_1	19,45 $\pm 0,03$ Å	19,4 $\pm 0,03$ Å	19,42 $\pm 0,03$ Å	19,40 $\pm 0,03$ Å	19,44 $\pm 0,03$ Å	19,35 $\pm 0,02$ Å
M_1	$6,8 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,2$
d_2	$83,5 \pm 1,6$ Å	$91,3 \pm 1,9$ Å	112 ± 15 Å	114 ± 3 Å	136 ± 11 Å	129 ± 7 Å
M_2	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,4$

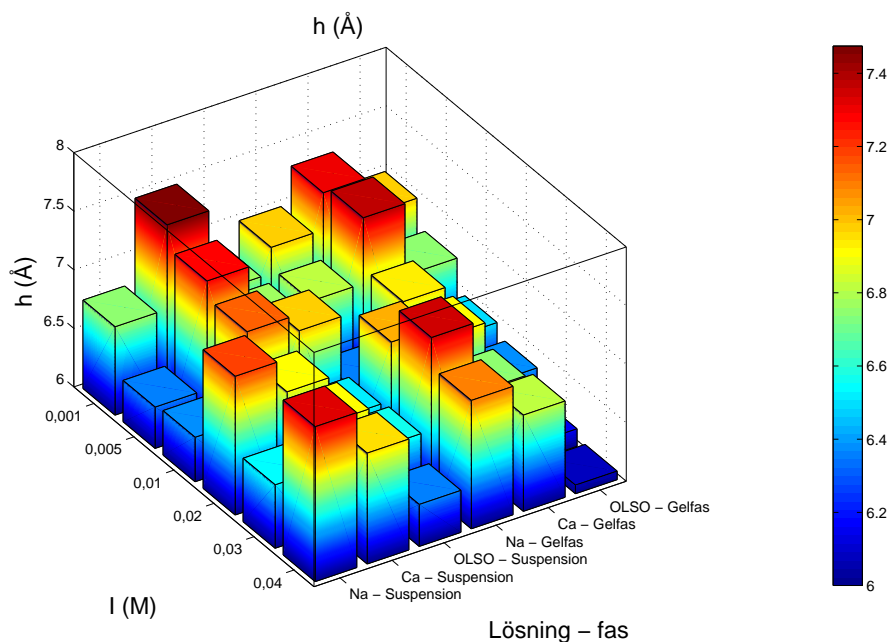
Tabell 6.14: Resultat från anpassningar med Lorentzfunktioner till prov från det gelliknande lagret i OLSO-vattenlösningarna.

Prov	Prov 41	Prov 42	Prov 43	Prov 44	Prov 45	Prov 46
Lösn.-fas	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL	OLSO-GEL
I (mol/l)	0,001 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,03 M	0,04 M
h	$7,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$	$6,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$6,5 \pm 0,6 \text{ \AA}$	$6,4 \pm 0,8 \text{ \AA}$	$6,2 \pm 0,8 \text{ \AA}$	$6,1 \pm 0,5 \text{ \AA}$
σ_h	$1,4 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,9 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,3 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,3 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$2,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,9 \pm 0,5 \text{ \AA}$
s	$12,4 \pm 0,4 \text{ \AA}$	$12,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$12,7 \pm 0,6 \text{ \AA}$	$12,8 \pm 0,7 \text{ \AA}$	$13,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$	$13,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$
σ_s	$1,8 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1,6 \pm 1,0 \text{ \AA}$	$1 \pm 2 \text{ \AA}$	$1 \pm 2 \text{ \AA}$	$1,4 \pm 1,0 \text{ \AA}$
s_2	$79 \pm 9 \text{ \AA}$	$84 \pm 8 \text{ \AA}$	$94 \pm 11 \text{ \AA}$	$98 \pm 23 \text{ \AA}$	-	-
σ_{s_2}	$30 \pm 8 \text{ \AA}$	$25 \pm 7 \text{ \AA}$	$26 \pm 9 \text{ \AA}$	$21 \pm 1 \text{ \AA}$	-	-
$\langle M_1 \rangle$	11 ± 10	11 ± 10	11 ± 10	11 ± 3	13 ± 2	12 ± 2
$\langle M_2 \rangle$	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	-	-
x	$0,4 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,14$	$0,92 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,03$
x_1	$0,07 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,10$	-	-
f	1,028	1,038	0,915	2,176	2,137	3,579

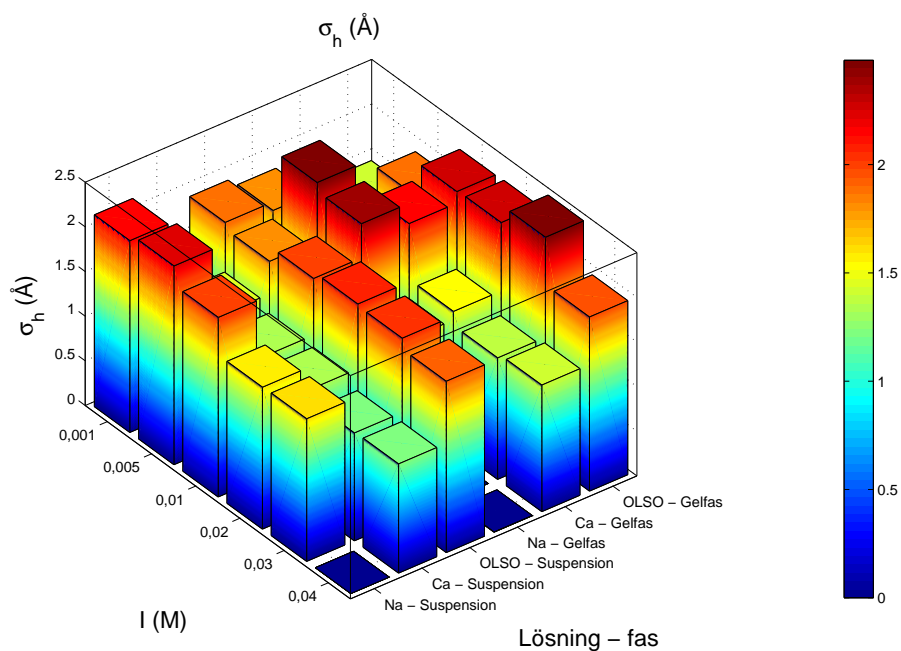
Tabell 6.15: Bästa anpassningarna med den teoretiska modellen till det gelliknande lagret i OLSO-vattenlösningarna.

6.4 Låginkelspridning - andra provsamlingen - gällande anpassningarna

6.4.1 Tjockleken av montmorillonitskivorna - h , σ_h



Figur 6.11: Tjockleken av montmorillonitskivorna enligt den teoretiska modellen.

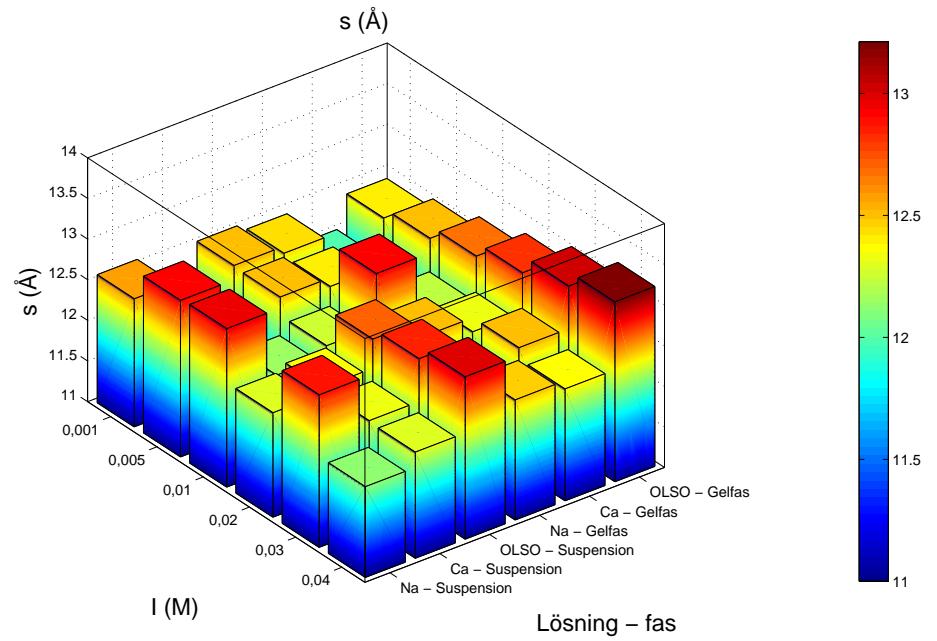


Figur 6.12: Standardavvikelsen för tjockleken av lerskivorna enligt den teoretiska modellen.

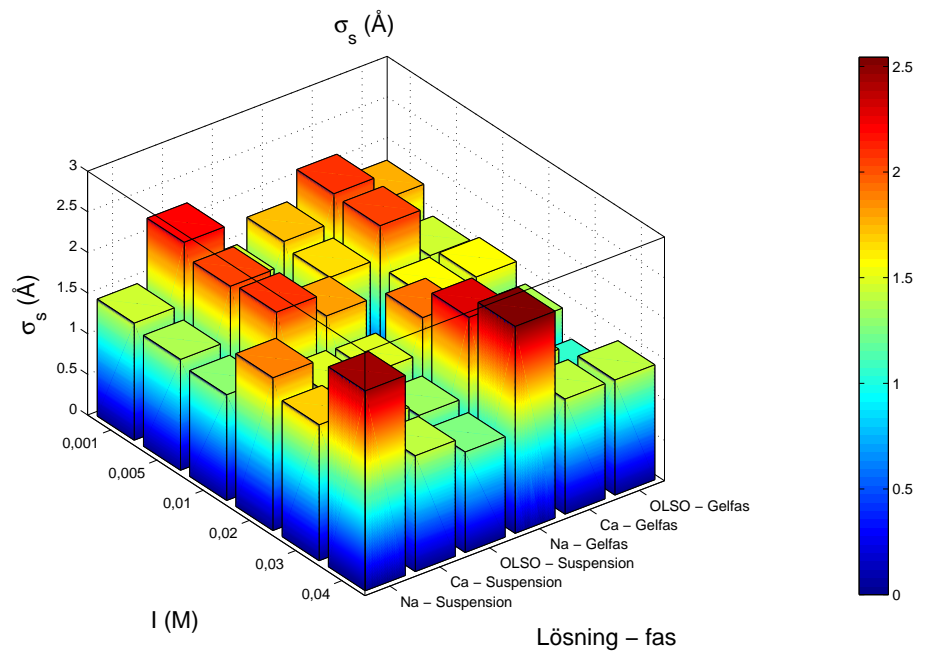
Tjockleken av montmorillonitskivorna varierar mellan 6-7,5 Å. Enligt figur 6.11 minskar tjockleken med ökande jonstyrka i OLSO-vatten- och kalciumlösningarna. Tjockleken av skivorna avviker från det teoretiska värdet likt första provsamlingen, vilket behandlades i kapitel 6.2.4.

Standardavvikelsen för tjockleken minskar med jonstyrkan i natriumlösningarna, se figur 6.12. I de andra lösningarna verkar det inte ske någon systematisk ändring.

6.4.2 Tjockleken av vattenlagren - s , σ_s



Figur 6.13: Tjockleken av vattenlagren i den kompaktare stapelstrukturen.



Figur 6.14: Standardavvikelsen för tjockleken av vattenlagren i den kompaktare stapelstrukturen.

Avståndet mellan lerskivorna i den kompaktare stapelstrukturen varierar mellan 11,8-13,2 Å, se figur 6.13. Dessa avstånd är typiska för staplar i lösningar med kalciumjoner [2]. Den dominerande kraften är i dessa lösningar jon-korrelationskrafter som uppstår då fluktuationer i dubbelskiktets laddningsdensitet nära skivytorna växelverkar, likt van der Waals krafter, med fluktuationer i andra dubbelskikt. Fluktuationerna orsakas av de mobila laddningarna i dubbelskiktet, vilket domineras av kalciumjoner p.g.a. deras större positiva laddning [2]. Jon-korrelationskraften blir inte starkare då kalciumjonkoncentrationen ökar då dubbelskiktets storlek begränsas av skivans ytladdning. Den kompaktare stapelstrukturen är närvarande i alla lösningar vilket betyder att bentoniten innehöll kalciumjoner före den blandades i lösningarna.

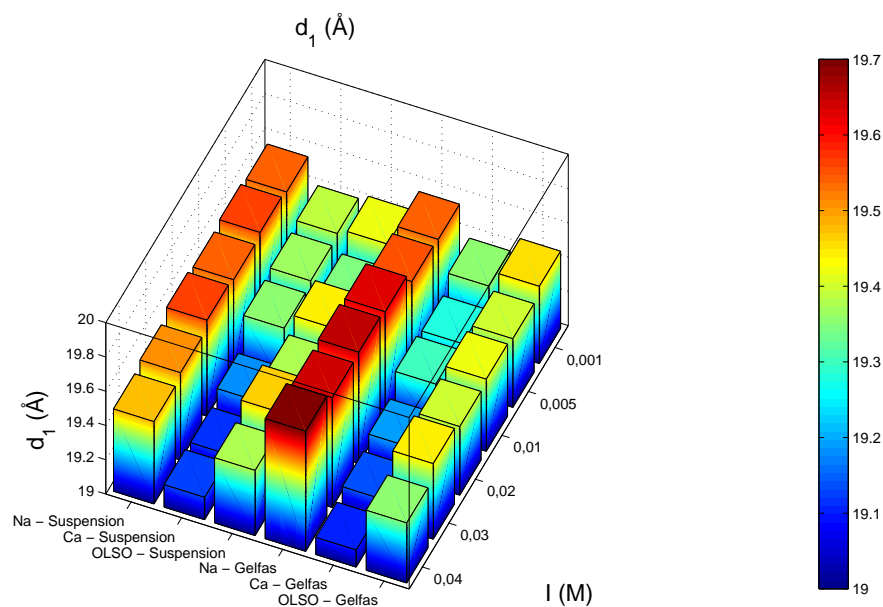
Ändringarna som sker i stapelstrukturen då jonstyrkan ökar är tabulerade i tabell 6.16. Ändringarna är ofta mycket små och är i flera fall inom felgränserna. Det är svårt att säga om det är fråga om verkliga ändringar eller modellens okänslighet.

Parameter	Natrium	Kalcium	OLSO-vatten
h	0	-	-
s	0	+	+
h_{sig}	-	0	0
s_{sig}	+	-	0
$h + s$	0	0	0
d_1	0	-	0

Tabell 6.16: Ändringar i parametrarna för de olika lösningarna då jonstyrkan ökar. 0 betyder ingen ändring, + betyder att parametern växer, - betyder att parametern minskar.

Förhållandet mellan lagrens tjocklekar ändras på samma sätt i kalcium- och OLSO-vattenlösningarna. Lerskivan blir tunnare medan vattenlagret blir större. Den kombinerade tjockleken hålls dock konstant. Detta betyder att gränsen för ändringen i elektron-densitet rör sig inåt i lerskivan p.g.a. den ökande kalciumjonkoncentrationen.

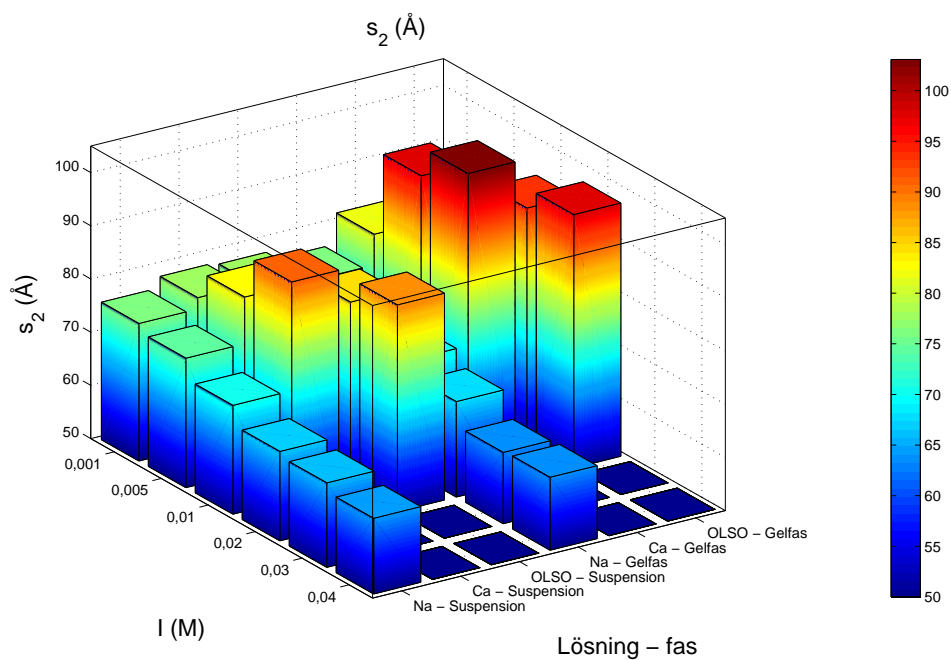
Bragg-pikens maximum för den kompaktare strukturen rör sig då mängden kalciumjoner ökar, se t.ex. figur 6.6. Detta leder till ett mindre värde för den karakteristiska storleken, $d_1 = 2\pi/q_{pik}$, se figur 6.15. Enligt den teoretiska modellen sker ingen sådan förändring, utan endast standardavvikelsen för tjockleken av vattenlagret minskar, se figur 6.14. Detta deformerar piken och gör att pikens maximum ändrar plats. Det är intressant att modellen ger en annorlunda förklaring till ändringen i pikens position. Om man endast hade observerat mätningsdatan skulle det vara mycket lätt att anta att vattenlagrets (eller lerskivans) storlek minskar. Eftersom förändringen i vattenlagrets standardavvikelse endast sker i kalciumlösningar, orsakas denna troligen av att omgivningen av skivorna blir mer och mer dominerad av kalciumjoner. Natriumjonerna verkar öka på standardavvikelsen och minska på lerskivornas standardavvikelse, se figur 6.14 och 6.12.



Lösning – fas

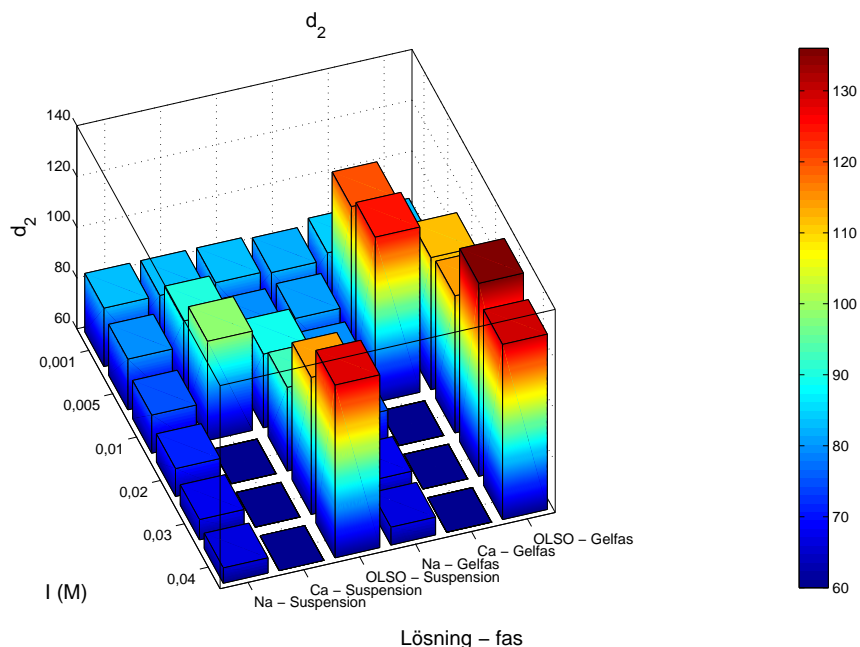
Figur 6.15: Gemensamma tjockleken av ett montmorillonit- och ett vattenlager enligt positionen av Bragg-piken i mätningssdan.

6.4.3 Tjockleken av vattenlagren - s_2 , σ_{s2}



Lösning – fas

Figur 6.16: Tjockleken av vattenlagren i den större stapelstrukturen.

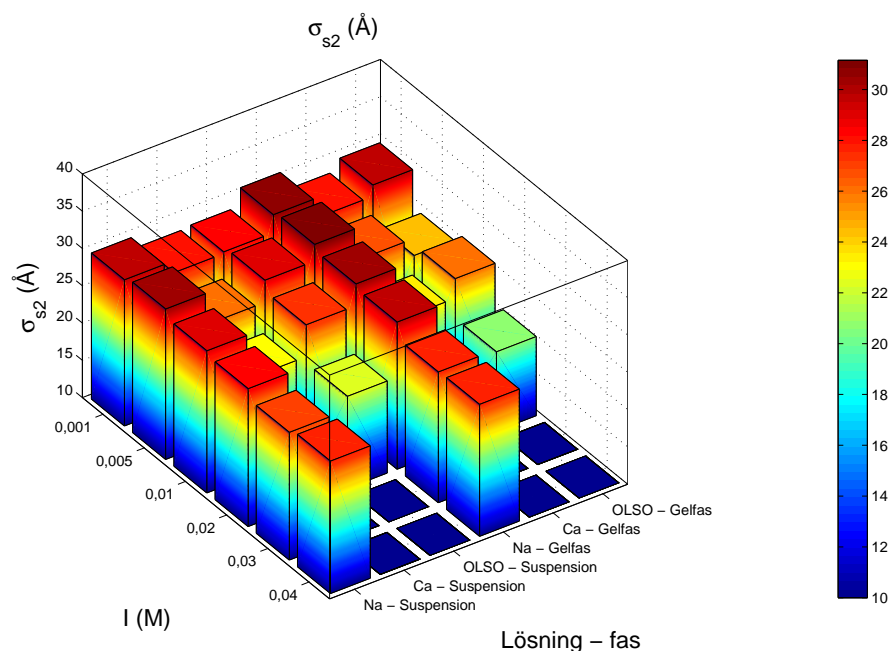


Figur 6.17: Positionen av den andra piken via anpassning av Lorentzfunktion.

Bindningar av längderna som påträffas i den större stapelstrukturen skapas då natriumjonerna avskärmar skivornas negativa laddning [2]. Då koncentrationen av natriumjoner ökar, ökar avskärmningen och avståndet mellan skivorna minskar. Detta kan observeras i natriumlösningarna, figur 6.16, då avståndet minskar från c. 76 Å till c. 64 Å.

Denna stapelstruktur är alltid närvarande i de svagaste lösningarna, se figur 6.16. Detta beror troligen på att bentoniten innehöll natriumjoner före blandningen. I de starkaste kalcium- och OLSO-vattenlösningarna var piken från stapelstrukturen mycket nära den nedre gränsen av q -skalan. Detta gjorde det omöjligt att göra anpassningar till piken. I de starkaste kalciumlösningarna försvinner piken. Det är dock omöjligt att säga om strukturen försvinner eller om avståndet mellan skivorna endast blir större än mätningarnas övre gräns ($d_{max} \approx \pi/q_{min} \approx 140$ Å).

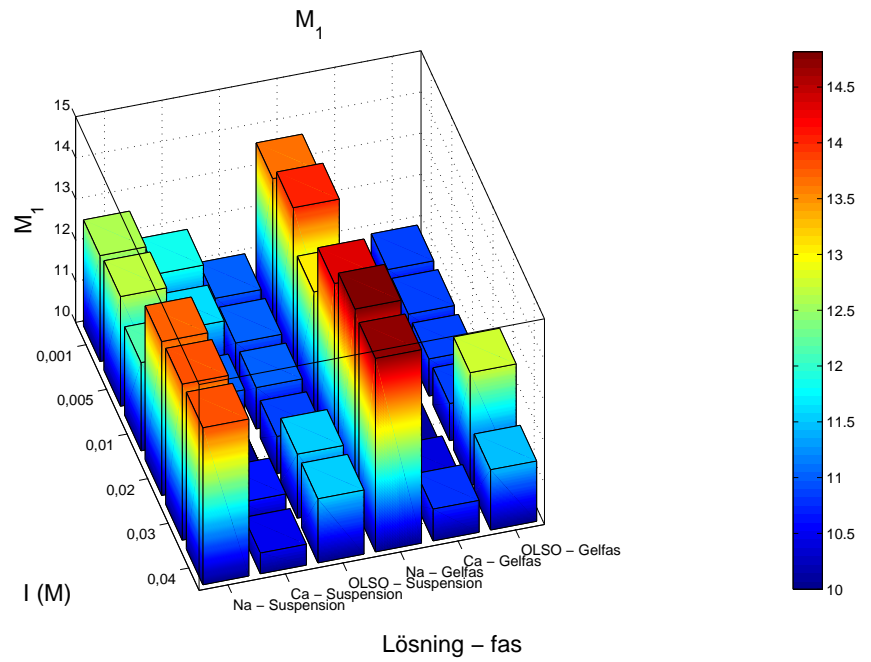
Då jonstyrkan ökar i kalciumlösningarna, växer avståndet mellan skivorna från c. 77 Å till 90 Å. Detta beror på att kalciumjonerna dominerar växelverkan mellan skivorna och försvagar natriumjonernas avskärmning. Kalciumjonerna är närmast skivorna p.g.a. sin större laddning och tvingar natriumjonerna längre bort [2]. Då kalciumjonkoncentrationen nära skivorna är tillräckligt hög bildas den kompaktare stapelstrukturen via jon-korrelationskrafter och natriumjonerna mellan skivorna går till "spillo".



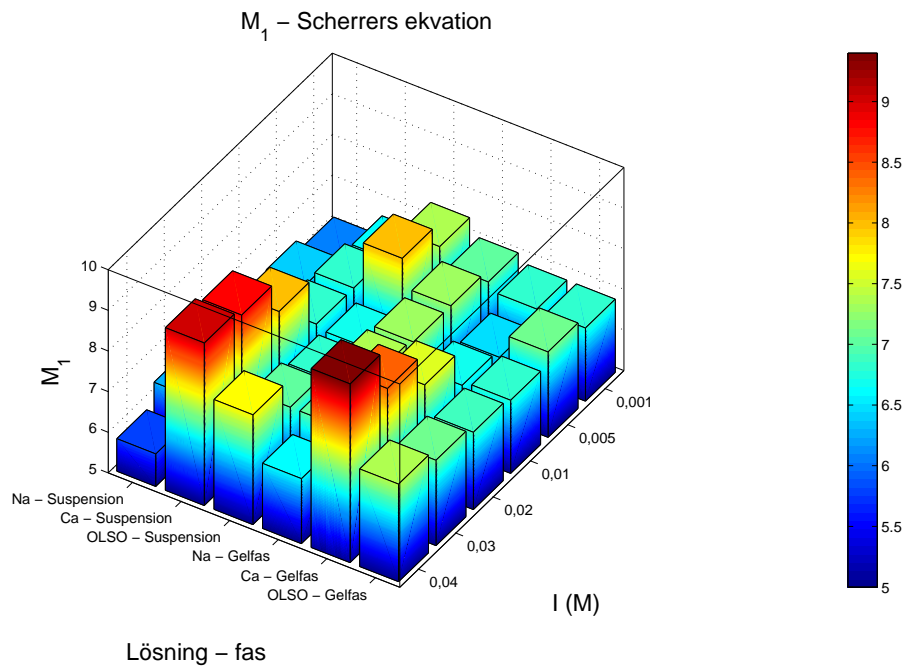
Figur 6.18: Standardavvikelsen av tjockleken av vattenlagren i den större stapelstrukturen.

Standardavvikelsen för avståndet mellan lerskivorna i den större stapelstrukturen minskar med jonstyrkan i alla lösningar. I natriumlösningarna beror detta troligen på att omgivningen av skivorna blir mera homogen p.g.a. den ökande natriumjonkoncentrationen. Detta leder till en mindre diversitet i bindningsavstånd. I de andra lösningarna minskar mängden skivor som deltar i den större stapelstrukturen p.g.a. den ökande kalciumkoncentrationen. Skivorna som är närmast varandra övergår till den kompaktare strukturen och endast skivor längre bort från varandra “överlever”. Detta leder till en minskning i avvikelsen.

6.4.4 Stapelstorlekarna - M_1 , M_2



Figur 6.19: Storleken av den kompaktare stapelstrukturen enligt den teoretiska modellen.



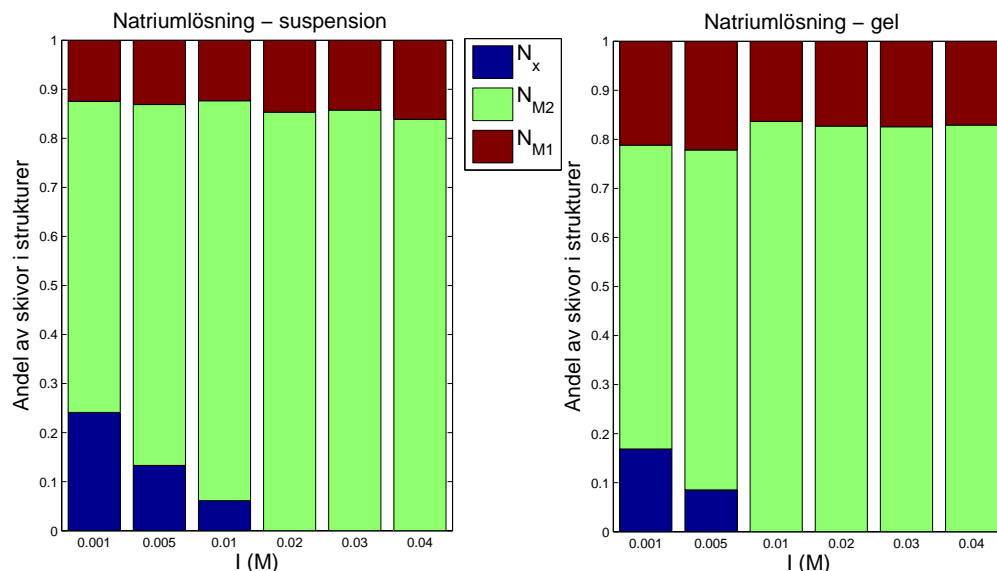
Figur 6.20: Storleken av den kompaktare stapelstrukturen enligt Scherrers ekvation.

Den större stapelstrukturen består alltid av två skivor enligt Scherrers ekvation. För att få fysikaliskt trovärdiga resultat från den teoretiska modellen begränsades stapelstorleken till 2-3 st. skivor.

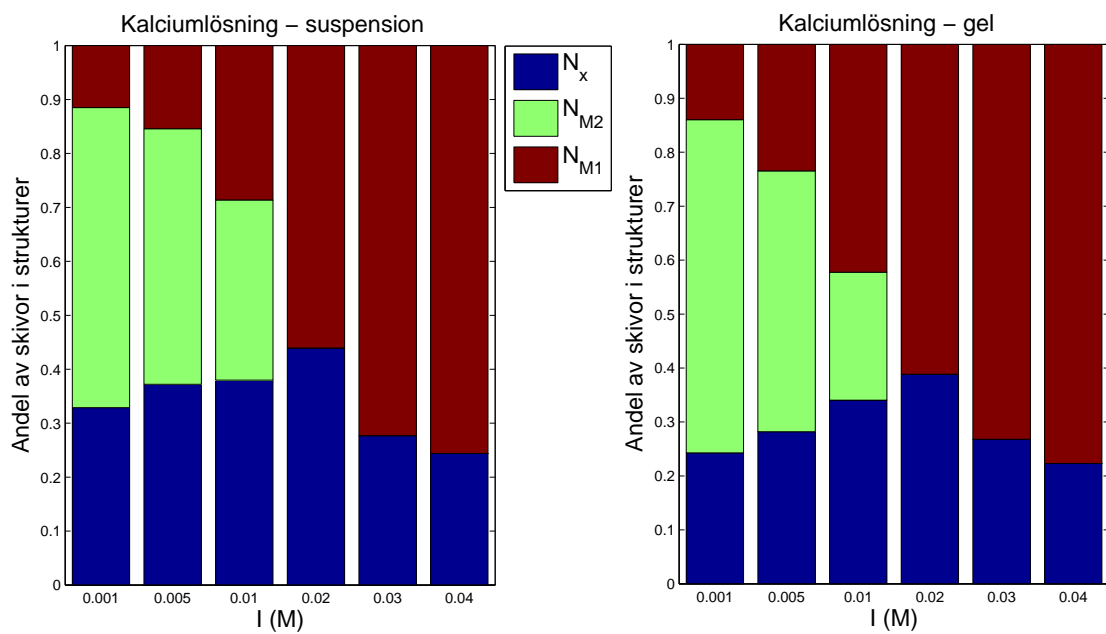
För den kompaktare stapelstrukturen ger den teoretiska modellen (figur 6.19) och Scherrers ekvation (figur 6.20) två olika bilder. Enligt Scherrers ekvation ökar stapelstorleken med jonstyrkan i OLSO-vatten- och kalciumlösningarna medan den i natriumlösningarna hålls konstant. Enligt den teoretiska modellen förblir stapelstorleken mer eller mindre oförändrad förutom i natriumlösningarna och i de allra starkaste OLSO-vatten- och kalciumlösningarna. Den teoretiska modellens avvikande resultat beror på att stapelstorleken samt deras andel av partiklarna, $1 - x$, påverkar modellen på liknande sätt. Det verkar då vettigt att kombinera dessa parametrar genom att beräkna andelen av skivor som deltar i de olika strukturerna.

$$\begin{aligned} N_x &= x/N_{tot}, \\ N_{M1} &= (1 - x) \times x_1 \times \langle M_1 \rangle / N_{tot}, \\ N_{M2} &= (1 - x) \times (1 - x_1) \times \langle M_2 \rangle / N_{tot}, \\ N_{tot} &= N_{M1} + N_{M2} + N_1. \end{aligned}$$

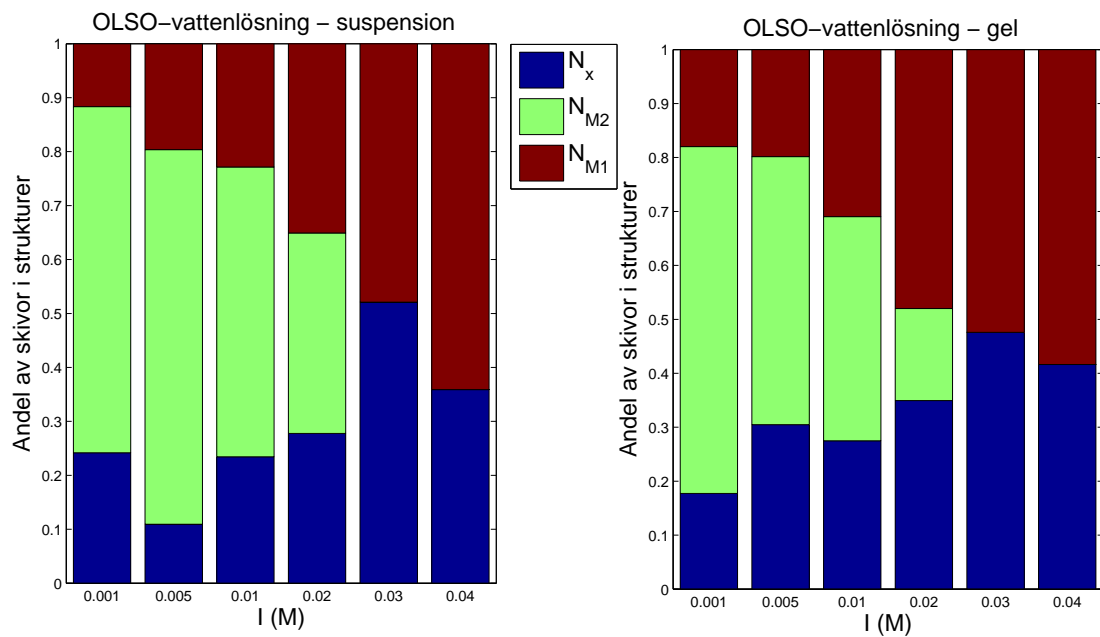
Resultaten ges i figurerna 6.21-6.23. Det är klart att en ökning i kalciumjoner leder till mera kompakta staplar medan en ökning i natrium till mera av den större stapelstrukturen. OLSO-vattenlösningen beter sig likt kalciumlösningen men dock långsammare.



Figur 6.21: Skivor i de olika strukturerna i natriumlösningarna.



Figur 6.22: Skivor i de olika strukturerna i kalciumlösningarna.

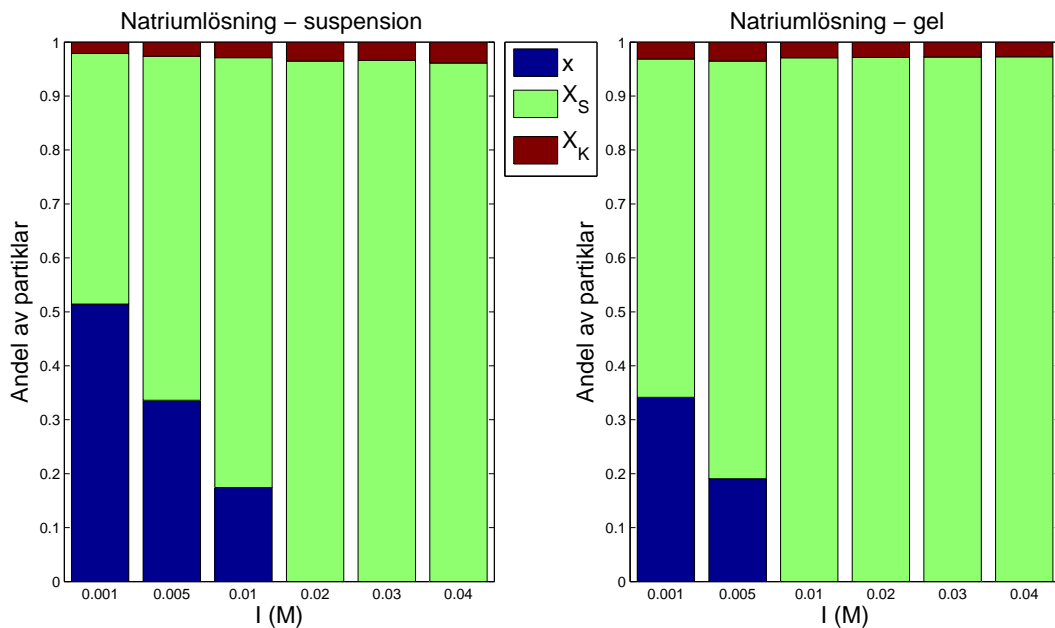


Figur 6.23: Skivor i de olika strukturerna i OLSO-vattenlösningarna.

6.4.5 Andelen enskilda skivor och staplar - x , x_1

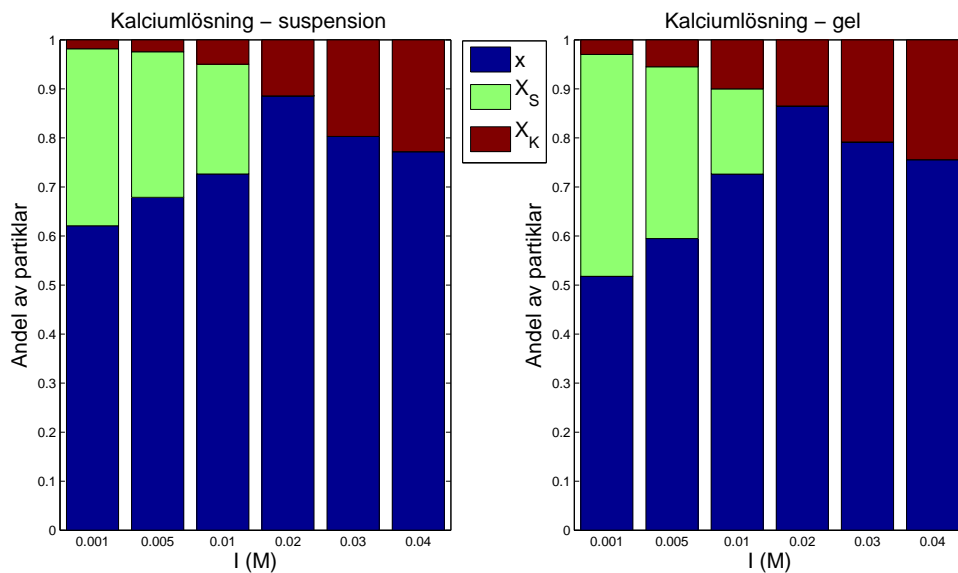
Andelarna av de olika strukturerna kan beräknas enligt:

- andelen kompakta stapelstrukturer - $X_K = (1 - x) \times x_1$
- andelen större stapelstrukturer - $X_S = (1 - x) \times (1 - x_1)$



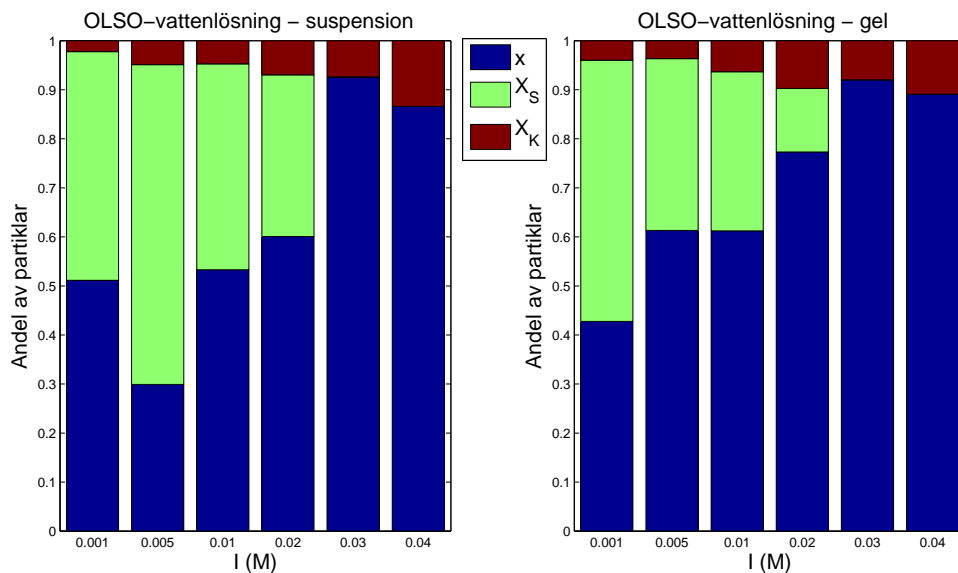
Figur 6.24: Andelarna av de olika partiklarna i natriumlösningarna. x är enskilda skivor, X_S den större stapelstrukturen och X_K den kompakta strukturen.

I natriumlösningarna, se figur 6.24, ökar andelen av den större strukturen med jonstyrkan. Andelen av den kompakta strukturen hålls tämligen konstant.



Figur 6.25: Andelarna av de olika partiklarna i kalciumlösningarna.

I kalciumlösningarna ökar andelen av den kompaktare strukturen med ökande jonstyrka. I strukturen deltar också natriumjoner, vilket leder till att det finns färre och färre natriumjoner för att avskärma montmorillonitskivor och bilda den större strukturen.



Figur 6.26: Andelarna av de olika partiklarna i OLSO-vattenlösningarna.

OLSO-vattenlösningarna beter sig likt kalciumlösningarna. Den stora osäkerheten i andelen enskilda skivor är dock mera uppenbar och syns t.ex. för prov 2 från suspensionen.

För prov 5-6 anpassades den teoretiska modellen med endast den kompakta stapelstrukturen. Det verkar som den större stapelstrukturen fortfarande är närvarande i dessa prov då andelen enskilda skivor i anpassningarna överskattas jämfört med prov 1-4.

6.5 Diskussion

Det syns ingen klar skillnad mellan det gelliknande lagret och suspensionen i någon lösning. Det verkar som att det gelliknande lagret är identiskt med suspensionen och det är endast ljusets brytning vid gränsytan som ger illusionen av ett skilt lager.

Anpassningarna med den teoretiska modellen till lösningarna med flera stapelstrukturer var problematiska. För att få fysikaliskt trovärda resultat måste stapelstorlekarna, eller deras andelar, begränsas. Dessa parametrar påverkar modellen på liknande sätt vilket leder till deras stora felgränser. Parametrarna kan kombineras genom att beräkna andelen skivor som deltar i de olika strukturerna, men då får man ingen information om partiklarnas storlek.

För lösningar med endast en stapelstruktur, ger modellen pålitligare resultat som stämmer överens med Scherrers ekvation och värden i litteraturen [2]. För att förbättra modellen kunde man ändra på fördelningarna för avstånden mellan skivorna. En fördelning med endast diskreta avstånd vilka motsvarar hela lager vattenmolekyler kunde fungera bättre för den kompaktare strukturen [17, 32].

Problemen med vattenbakgrunden kunde förminsкас med bättre provhållare, t.ex. kvartskapillärer. Om de olika faserna kunde bildas redan i kapillärerna, kunde mätningar utföras utan att ta prov. Då skulle det vara lätt att studera sammansättningen på alla höjder.

Resultaten i denna avhandling ger en bild av vad som händer ifall vatten når bufferten vid slutförvaringen av kärnavfall. OLSO-vattnet som definieras i tabell 5.2 har jonstyrkan $I = 0,5 \text{ M}$ ($I = \sum \rho_i z_i^2$). Detta är så starkt att det troligen inte leder till svällning av bentonit, d.v.s. till erosion av bufferten [3]. I början av slutförvaringen då bentonit blandas med vatten kan dock kraften av vattenmassorna spjälka och transportera bort bentonit [3]. Den intressantaste perioden från avhandlingens synpunkt är efter en istid. Då kan vatten från den smältande isen betydligt späda ut grundvattnet. Om detta utspädda vatten når bufferten, kan bentoniten eroderas (via fri svällning) och transporteras som kolloid bort från slutförvaringsutrymmet [3]. Den exakta kompositionen av det utspädda vattnet är dock svår att förutsäga. Ett referensvatten som används för smältande glaciärer är Grimsel referensvatten [41], vilket har jonstyrkan 0,001 M för NaCl och CaCl₂ (dock 8 gånger mera NaCl än i OLSO-vatten). Figur 6.26 visar hurdana partiklar man kan vänta sig vid låga jonstyrkor. Allmänt kan man säga att mera utspädd vatten leder till mera enskilda skivor och därmed mindre partiklar. Mindre partiklar orsakar högre viskositet än större partiklar (då de har samma vikt-%) och gör transporten långsammare [42].

7 Sammanfattning

Med lågvinkelspridning studerades bentonit som kolloid i lösningar av natrium, kalcium och OLSO-vatten. I lösningarna påträffades tre olika lager: suspension, gelliknande lager och ett genomskinligt lager. I lösningar med låg jonstyrka ($I < 0,03$ M) bestod det genomskinliga lagret av enskilda montmorillonitskivor medan i starkare lösningar ($I > 0,03$ M) fanns endast vatten. Det fanns ingen klar skillnad mellan det gelliknande lagret och suspensionen, vilket tyder på att det gelliknande lagret endast är en optisk illusion.

Den dominerande strukturen i suspensionen var staplar av varierande lager montmorillonitskivor och lösning. Det fanns två olika stapelstrukturer, en med det karakteristiska avståndet c. $19,3 \text{ \AA}$ och en vars karakteristiska avstånd varierade mellan 60 \AA och 125 \AA .

Till den experimentella datan anpassades en teoretisk modell för att ge vidare information om dessa strukturer. Modellen avslöjade att tjockleken av montmorillonitskivorna var c. 7 \AA medan avstånden mellan skivorna i de olika stapelstrukturerna var c. 12 \AA respektive $64\text{--}103 \text{ \AA}$. Den större stapelstrukturen bestod endast av två montmorillonitskivor medan den kompaktare hade 10-14 skivor i genomsnitt. Lösningens jontyp och -koncentration kontrollerade formen av montmorillonitpartiklarna. I rena vattenlösningar påträffades endast enskilda skivor. I kalciumlösningar dominerade den kompaktare stapelstrukturen och i natriumlösningar den större stapelstrukturen. I blandningar av kalcium- och natriumlösningar styrde kalciumjonerna växelverkan mellan skivorna och den kompaktare stapelstrukturen blev snabbt den dominerande strukturen.

Referenser

- [1] International Panel on Fissile Materials. *Managing Spent Fuel from Nuclear Power Reactors, Experience and Lessons from Around the World*. International Panel on Fissile Materials, 2011.
- [2] M. Segad, Bo Jönsson, T. Åkesson, och B. Cabane. Ca/na montmorillonite: Structure, forces and swelling properties. *Langmuir*, 26(8), 5782-5790, 2010.
- [3] Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matusiewicz, Merja Tanhua-Tyrkkö, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen, och Janne Martikainen. *Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen*. VTT TIEDOTTEITA, 2011.
- [4] A. Meunier. *Clays*. Springer, 2005.
- [5] Leena Kiviranta och Sirpa Kumpulainen. *Quality Control and Characterization of Bentonite Materials*. POSIVA OY Working Report, 2011.
- [6] J. P. Quirk och S. Marcelja. Application of double-layer theories to the extensive crystalline swelling of li-montmorillonite. *Langmuir*, 13, 6241-6248, 1997.
- [7] M. Segad, Bo Jonsson, och B. Cabane. Tactoid formation in montmorillonite. *J. Phys. Chem. C*, 116, 25425-25433, 2012.
- [8] M. Segad, S. Hanski, U. Olsson, J. Ruokolainen, T. Åkesson, och Bo Jonsson. Microstructural and swelling properties of ca and na montmorillonite: (in situ) observations with cryo-tem and saxs. *J. Phys. Chem. C*, 116, 7596-7601, 2012.
- [9] Alberto Viani, Alessandro F. Gualtieri, och Gilberto Artioli. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of x-ray powder patterns. *American Mineralogist*, Volume 87, pages 966-975, 2002.
- [10] Bo Jönsson, Torbjörn Åkesson, Bengt Jönsson, Segad Meehdi, John Janiak, och Reine Wallenberg. *Structure and forces in bentonite MX-80*. SKB AB Technical Report, 2009.
- [11] Willard Lincoln Roberts, Jr. Thomas J. Campbell, och George Robert Rapp. *Encyclopedia of Minerals*. Springer, 1990.
- [12] Z. Z. Zhang M. H. Fu och P. F. Low. Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: Hysteresis. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, No. 5, 485-492, 1990.
- [13] Duane M. Moore och Jr Robert C. Reynolds. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, 1997.

- [14] K. Fuenkajorn och J.J. Daemen. *Sealing of Boreholes and Underground Excavations in Rock*. 1996.
- [15] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, Elsevier, 2011.
- [16] Laurent J. Michot, Isabelle Bihannic, Fabien Thomas, Bruno S. Lartiges, Yves Waldvogel, Celine Caillet, Juergen Thieme, Sergio S. Funari, och Pierre Levitz. Coagulation of na-montmorillonite by inorganic cations at neutral ph. a combined transmission x-ray microscopy, small angle and wide angle x-ray scattering study. *Langmuir*, 29, 3500-3510, 2013.
- [17] M. Matuszewicz, K. Pirkkalainen, V. Liljeström, J.-P. Suuronen, A. Root, A. Muurinen, R. Serimaa, och M. Olin. Microstructural investigation of calcium montmorillonite. *Clay Minerals* 48, 267-276, 2013.
- [18] G. Lagaly och S. Ziesmer. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 -102, 105-128, 2003.
- [19] J. D. G. Duran, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, och F. Gonzalez-Caballero. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 229, 107-117, 2000.
- [20] Etelka Tombacz och Marta Szekeres. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of ph in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27, 75-94, 2004.
- [21] Jan Forsman. A simple correlation-corrected poisson - boltzmann theory. *J. Phys. Chem. B* , 108, 9236 - 9245, 2004.
- [22] Jens Als-Nielsen och Des Mcmorrow. *Elements of Modern X-ray Physics (Second Edition)*. Wiley-Blackwell, 2011.
- [23] Michael Mansfield och Colm O'Sullivan. *Understanding Physics*. Wiley-Blackwell, 1998.
- [24] Bertram Eugene Warren. *X-ray Diffraction*. Dover Publications Inc., 1990.
- [25] B. B. He. *Two-dimensional X-Ray Diffraction*. Wiley, 2009.
- [26] J. R. Hook och H. E. Hall. *Solid State Physics (Second Edition)*. Wiley-Blackwell, 1991.
- [27] Claire Pizzey, Susanne Klein, Edward Leach, Jeroen S van Duijneveldt, och Robert M Richardson. Suspensions of colloidal plates in a nematic liquid crystal: a small angle x-ray scattering study. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 2479-2495, 2004.

- [28] TC Huang, H Toraya, TN Blanton, och Y Wu. X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard. *Journal of applied crystallography*, 26(2):180–184, 1993.
- [29] D. Pontoni, T. Narayanan, och A. R. Rennie. Time-resolved saxs study of nucleation and growth of silica colloids. *Langmuir*, 18, 56-59, 2002.
- [30] D. M. Fonseca, Y. Méheust, J. O. Fossum, K. D. Knudsen, och K. P. S. Parmar. Phase diagram of polydisperse na-fluorohectorite-water suspensions: A synchrotron small-angle x-ray scattering study. *Physical Review E* 79, 021402, 2009.
- [31] R. Hosemann och S. N. Bagchi. *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North-Holland Publishing Company, 1962.
- [32] Arto Muurinen. *Studies on the Chemical Conditions and Microstructure in the Reference Bentonites of Alternative Buffer Materials Project (ABM) in Äspö*. Posiva Report, 2009.
- [33] National Institute of Standards och Technology. *NIST X-Ray Transition Energies*. National Institute of Standards and Technology, 2014.
- [34] Albert C. Thompson, David T. Attwood, Eric M. Gullikson, Malcolm R. Howells, Jeffrey B. Kortright, Arthur L. Robinson, James H. Underwood, Kwang-Je Kim, Janos Kirz, Ingolf Lindau, Piero Pianetta, Herman Winick, Gwyn P. Williams, och James H. Scofield. *X-RAY DATA BOOKLET*. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
- [35] Incoatec material. X-ray optics and sources for modern saxs equipment, 2013.
- [36] Marresearch GmbH. *Introduction to mar345*. <http://www.marresearch.com/mar345/introduction.html>, hämtad 8.4.2014.
- [37] Heimo Schnablegger och Yashveer Singh. *The SAXS Guide*. Anton Paar GmbH, 2013.
- [38] Seija Kulmala, Martti Hakanen, och Antero Lindberg. *Sorption of iodine on rocks from Posiva investigation sites*. Posiva Report, 1998.
- [39] H. Hashizume, S. Shimomura, H. Yamada, T. Fujita, H. Nakazawa, och O. Akutsu. An x-ray diffraction system with controlled relative humidity and temperature. *The Rigaku Journal Vol. 14*, 1997.
- [40] R. Keren och I. Shainberg. Water vapor isotherms and heat of immersion na/camontmorillonite systems i: Homoionic clay. *Clays and Clay Minerals, Vol. 23, pp. 193-200*, 1975.
- [41] Timothy Schatz, Noora Kanerva, Jari Martikainen, Petri Sane, Markus Olin, Anniina Seppälä, och Kari Koskinen. Buffer erosion in dilute groundwater. *Posiva*, 2013.

- [42] Joseph K. H. Ma och Boka Hadzija. *Basic Physical Pharmacy*. Jones & Bartlett Publishers, 2013.